Erlangen 1940 1936

Über Indigofarbstoffe der *cis*-Reihe

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hans Fiesselmann
aus Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1936

Erlangen 1940

Referent: Prof. Dr. R. Pummerer

Dekan: Prof. Dr. J. Schwemmle

D 29

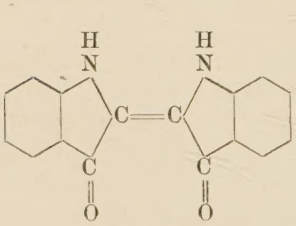
Diese Arbeit erscheint als Sonderdruck aus
„Justus Liebigs Annalen der Chemie“
Band 544, Heft 3, Seite 206—253
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

Meinen Eltern!

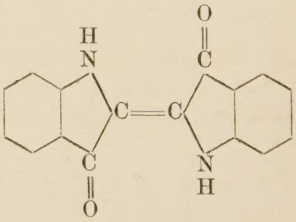
I. Einleitung.

Jeder Organiker kennt die Bedeutung, die das Strukturproblem des Indigos als eines der ersten seiner Art für die Entwicklung der organischen Strukturlehre gehabt hat. Der Feinbau des Indigomoleküls, die Absättigung oder Nichtabsättigung der Kraftfelder bzw. Elektronen, welche zur Hervorbringung der tiefen Farbe führt, ist noch heute Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion und Forschung.

Noch im Bereich der Strukturchemie, aber auch herübergreifend in den Feinbau ist die Frage, ob dem Indigo die *cis*- oder *trans*-Form der Baeyerschen Formel zukommt.



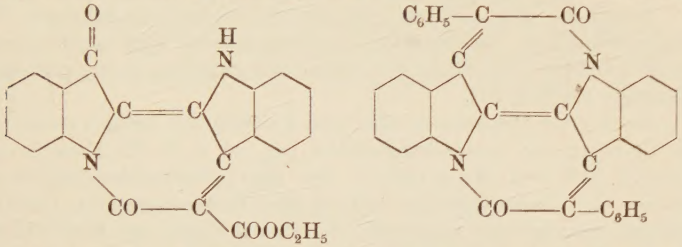
cis-Form



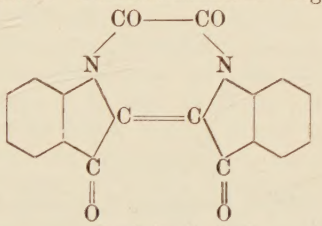
trans-Form

Wie bei dem Heer der Azofarbstoffe ist auch bei den vielen bekannten Indigo-, Thioindigo- usw. Farbstoffen jeweils nur *eine* Form bekannt, die also offenbar die überwiegend beständige und daher vielfach als *trans*-Form aufgefaßt worden

ist. Th. Posner[1]) ist es gelungen Abkömmlinge der *trans*-Form des Indigos in Form von Kondensationsprodukten mit Malonester und Phenylessigester sicherzustellen, deren letzteres von der *Ciba* erfunden und als Pigmentfarbstoff in den Handel gebracht worden ist. Aus der Existenz dieser *trans*-Derivate folgt, daß beim Indigo selbst mindestens ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Form bestehen muß, wenn nicht überhaupt nur die letztere vorhanden ist.



Ähnliche Abkömmlinge der *cis*-Form schienen im Indigogelb der Ciba vorzuliegen[2]), doch konnte Posner hier umgekehrt zeigen, daß unter komplizierter Umlagerung ein Anthrachinonderivat gebildet worden ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt dagegen in dem



Oxalylindigo

gelben N,N-Oxalylindigo Friedländers[3]) ein *cis*-Derivat des Indigos vor, in dem allerdings die typischen Farbstoffeigenschaften durch die Acylierung wie beim roten Diacetyl-indigo verschwunden sind. Auch das grüne Acetat des Indigo-azins von Madelung und Wilhelmi[4])

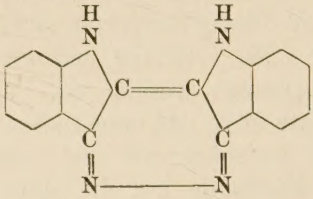
[1]) B. **56**, 31 (1923); **57**, 1313 (1924).

[2]) Engi, Z. Ang. **27**, 144 (1913); vgl. auch Th. Posner u. R. Hofmeister, B. **59**, 1827 (1926).

[3]) Friedländer u. Sandner, B. **57**, 648 (1924); vgl. auch van Alphen, B. **72**, 525 (1939).

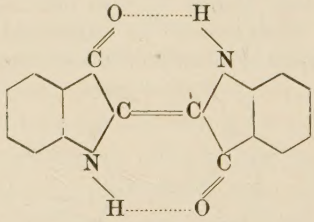
[4]) B. **57**, 234 (1924). Die Verbindung ist nur in Form des Monacetats von grünem Oberflächenglanz dargestellt. Ihre Lösungen sind rot bis rot-violett. Ammoniak färbt die Lösung blau bis blau-grün, die freie Base ist sehr unbeständig.

ist wie der Oxalylindigo nicht näher untersucht und kein typischer Indigofarbstoff, wenn es auch den *cis*-Derivaten zuzuzählen ist.



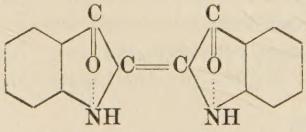
Soviel ist über Derivate der *cis*- und *trans*-Form bekannt. Die röntgenographische Untersuchung des Indigos selbst wird von Reis und und Schneider[1]) im Sinne der *trans*-Form gedeutet, da sie zentrische Symmetrie ergeben hat.

Auch viele Hypothesen über den Feinbau des Indigos gehen von der Annahme der *trans*-Configuration aus, so z. B. die Formeln von Scholl[2]) und von Madelung[3]), die eine „Nebenvalenzbeziehung" zwischen der Carbonylgruppe und der dazu in der *trans*-Form nachbarständigen Iminogruppe annehmen, die einmal durch das Kraftfeld des Wasserstoffs, das andere Mal durch das des Stickstoffs bewerkstelligt werden soll.

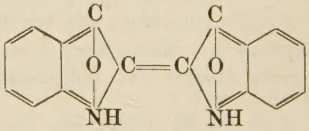


nach Scholl

Zur Annahme solcher Beziehungen ist aber die *trans*-Form nicht unbedingt Voraussetzung, wie die aus spektralanalytischen Gründen aufgestellte Formel von Lifschitz und Lourié zeigt[4]).



Lifschitz u. Lourié



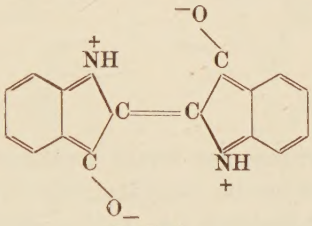
Claasz

Die erste polare, betainartige Formel des Indigos stammt von Claasz[5]), womit ein vollkommen neues Moment in die Diskussion

[1]) Z. Kr. **68**, 543 (1928). [2]) B. **57**, 237 Anm. (1924).
[3]) B. **57**, 237 (1924); Z. Ang. **34**, 487 (1921).
[4]) B. **50**, 897 (1917).
[5]) B. **45**, 1015 (1912); **49**, 2079 (1916).

hereingeworfen wurde. Die ursprüngliche Annahme eines Betainrings im Sinne der Strukturlehre kann heute nicht mehr als wesentlich gelten, nachdem sich P. Pfeiffers Ansichten über die polare Natur der Betaine als Zwitterionen durchgesetzt haben, wohl dagegen die Annahme zweier o-chinoider Benzolkerne. Sie scheint uns mit der doch beträchtlichen Echtheit des Indigos, mit seiner geringen Reaktionsfähigkeit gegenüber Anilin unter anderem nur schwer vereinbar zu sein, obwohl man ja von den Triarylcarbeniumsalzen wie von anderen Reihen her weiß, daß das Vorhandensein von Ladungen unter Umständen den Benzolkern gegen Substitution schützen kann.

Die Betainhypothese in Anwendung auf die *trans*-Form ist in neuester Zeit von R. Kuhn[1]) wieder aufgegriffen worden, der im Indigo „einen zentrisch-symmetrisch gebauten Quadrupol" zu sehen glaubte.



R. Kuhn

Bekanntlich ist der *Indigodampf* rot, die Krystalle und die Lösungen in den meisten dipolhaltigen Lösungsmitteln wie Phenol, Anilin u. a. sind blau; Chloroform löst rötlich-blau. R. Kuhn wies darauf hin, daß Indigo in heißem Paraffinöl oder Dekalin wie im Dampfzustand *rote* Farbe zeigt. Kuhn kommt zu dem Schluß, daß die rote Farbe der Diketonformel entspreche, die blaue aber der *trans*-Form mit dem Quadrupol, die wegen ihres polaren Charakters auch Neigung zur Assoziation zeige. Solche war z. B. in p-Toluidin festgestellt, wo das doppelte Molekulargewicht gefunden worden war. Kuhn folgert hieraus, daß sich der Indigo nicht durch eine einzige Formel erklären lasse. Absorptionsspektren der roten Lösungen waren bei Durchführung unserer Arbeiten 1934/35 nicht bekannt.

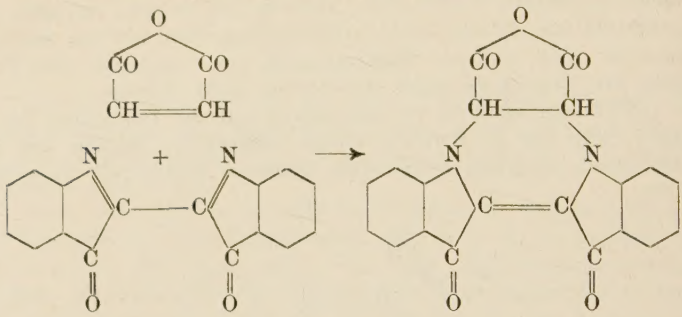
Die Anwendung des Mesomerieprinzips als Farbursache des Indigos (Arndt-Eistert 1938) wird später besprochen.

II. Die neuen N,N-Styrolindigofarbstoffe der *cis*-Reihe.

Da die Annahme der *trans*-Configuration des Indigos für manche der neuesten Indigoformeln eine Voraussetzung darstellt, schien es uns erwünscht, Indigofarbstoffe der *cis*-Reihe kennenzulernen. Zu diesem Zwecke gingen wir vom

[1]) Naturwiss. **20**, 618 (1932).

Dehydroindigo L. Kalbs[1]) aus und hofften daraus — etwa durch Anlagerung von Maleinsäureanhydrid nach Art der Diensynthese — das Anhydrid der N,N-Äthylenindigodicarbonsäure und eventuell weiter den Äthylenindigo selbst zu bekommen gemäß folgender Formulierung:



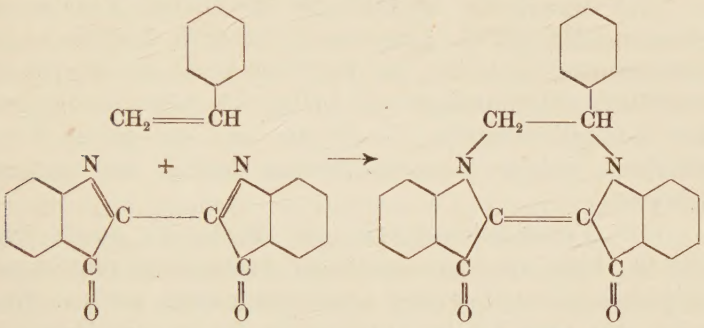
Nach dem Prinzip der freien Drehbarkeit um die einfache mittlere Bindung im Dehydroindigo war die Reaktionsmöglichkeit in *cis*-Stellung der beiden Stickstoffatome hier zu erwarten. Trotzdem ist es uns bisher nicht gelungen in Gegenwart von Lösungsmitteln oder in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid (Schmelzp. 53°) dessen Anlagerung an Dehydroindigo als Diensynthese durchzuführen. Auch der Ersatz des Maleinsäureanhydrids durch besonders anlagerungsfreudige Komponenten wie Crotonaldehyd, Acrylsäurenitril, Cyclopentadien, Dimethylfulven, Isobutylen hatte bisher keinen Erfolg.

Erst bei der Verwendung von Styrol zeigte sich schon beim kalten Stehen mit Dehydroindigo eine Violettfärbung und beim Erwärmen auf dem Wasserbad entstand rasch und in guter Ausbeute der in violetten Nadeln krystallisierende *N,N-Styrolindigo*, indem im Sinne der obigen Betrachtung das Styrol mit seiner Doppelbindung an die 1,4-ständigen N-Atome des Dehydroindigos herantritt unter Bildung eines neuen Sechsrings.

Es handelt sich also um einen der Diensynthese von Diels und Alder analogen Vorgang, bei dem aber die

[1]) B. **42**, 3642, 3653 (1909); **44**, 1455 (1911); **45**, 2136, 2150 (1912).

typische Dienkomponente Maleinsäureanhydrid wie das Dien selbst durch zwei bisher in diesem Zusammenhang nicht verwendete Verbindungen ersetzt wird. Es lag dann auch nahe das Styrol zur normalen Diensynthese mit gewöhnlichen Dienen heranzuziehen, was wir aber unterlassen haben, um nicht in das Gebiet der eigentlichen Diensynthese einzugreifen. Inzwischen ist darüber eine Arbeit von Alder und Rickert[1]) erschienen.



N,N-Styrolindigo

Unsere Anlagerungsreaktion muß zu einem Indigo der *cis*-Configuration führen und ist bei *trans*-Lage der Stickstoffatome unmöglich, wie wir uns durch Versuche an geeigneten Modellen mit entsprechenden Atomabständen überzeugen konnten.

Weiter erwiesen sich noch das *Anethol*, *Isoeugenolmethyläther*, *Safrol* und *Isosafrol* derselben Reaktion zugänglich. Die drei letzteren Anlagerungsprodukte wurden von Herrn Dr. Otto Müller gewonnen, nachdem er vorher eine Anzahl der oben genannten negativen Versuche mit Acrylsäurenitril usw. durchgeführt hatte.

Für die Überlassung der verschiedensten Ausgangsmaterialien sprechen wir auch hier den *Werken Höchst* und *Leverkusen* der *I. G. Farbenindustrie* unseren aufrichtigsten Dank aus.

Die Reaktionsfähigkeit des Safrols, *dessen Doppelbindung nicht in Nachbarschaft zum Benzolkern steht*, ist besonders bemerkenswert, da es bisher außer dem Styrol

[1]) B. **71**, 179 (1938).

und dessen Alkoxyderivaten die einzig einfach ungesättigte Verbindung ist, die unsere Reaktion zeigt. Dimethylbutadien gibt ein samtschwarzes Krystallpulver, das mit tiefblauer Farbe löslich, aber noch nicht untersucht ist.

Tetrachlor- und Tetrabrom-dehydroindigo reagieren mit Styrol usw. im wesentlichen unter Bildung von Tetrahalogen-indigo, worauf uns Herr Dr. Otto Bayer (Leverkusen) freundlich aufmerksam machte. Diese Reaktion wird noch weiter verfolgt.

N,N-Styrolindigo krystallisiert in violetten Nadeln vom Schmelzp. 228—229°. Längeres Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln verträgt der Farbstoff nicht, der überhaupt wesentlich unbeständiger als Indigo ist, besonders gegenüber Oxydationsmitteln. Auch die aus der gelben Küpe erzielbare violette Baumwollfärbung besitzt nur geringe Echtheit.

Der Konstitutionsbeweis des Farbstoffs durch oxydativen Abbau wie durch alkalische Aufspaltung zum Styrolindigogelb soll erst weiter unten besprochen werden. Hier wollen wir zunächst im Anschluß an die in der Einleitung aufgezeigten Probleme die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe erörtern.

III. Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe.

Zunächst zeigt sich, daß der Ringschluß mittels der Äthylenbrücke an den beiden Stickstoffatomen die Farbe gegenüber dem Indigo und erst recht gegenüber dem N,N-Diäthylindigo meistens etwas aufhellt, also die Absorption nach kürzeren Wellen verschiebt. Der Unterschied ist aber im großen und ganzen unwesentlich, bemerkenswert ist die tiefere Farbe des Safrolindigos bei dem die Phenyl-Gruppe des Safrols durch eine CH_2-Gruppe von dem neuentstandenen Sechsring getrennt ist. Nur der Safrolindigo (Formel vgl. unten) ist so tief gefärbt wie der N,N-Diäthylindigo, obwohl auch die anderen Styrolindigos N,N-Derivate sind, zu denen auch der Isosafrol-indigo gehört. Wegen dieses Einflusses der neu eingetretenen externen Phenylgruppe ist es nicht möglich die reine Wirkung der *cis*-Stellung der Hauptchromophore zu erkennen. Der Einfluß von *cis*- und

trans-Stellung dürfte nicht sehr wesentlich sein. *trans*-Dibenzoyl-äthylen ist zwar in Substanz schwach gelblich, während *cis*-Dibenzoyläthylen farblos ist. Aber der Charakter der Absorptionskurven ist bis auf parallele Verschiebungen derselbe, wie Aufnahmen von Herrn Dr. R. Meister in unserem Laboratorium ergeben haben*).

Dasselbe gilt grundsätzlich von den Absorptionskurven der N,N-Styrolindigos im Vergleich mit Indigo, für deren Aufnahme und Auswertung wir Herrn Professor Dr. Günther Scheibe am Phys.-Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München unseren herzlichsten Dank aussprechen. Er berichtet in der folgenden Arbeit darüber[1]).

Die Styrolindigos stellen ein ganz ausgezeichnetes Material dar, an dem man die in der Einleitung erwähnten Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Lösungsfarbe studieren kann, ohne hohe Temperaturen benützen zu müssen. Denn die Löslichkeiten liegen hier viel günstiger als beim Indigo selbst und ermöglichen bei Zimmertemperatur den *Vergleich der blauen Lösungen*, die man in Alkoholen, Phenolen und Eisessig erhält, mit den *fuchsinroten Lösungen*, die in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und ähnlichen Lösungsmitteln ohne Dipolcharakter vorliegen. Beim N,N-Styrolindigo war es auch möglich durch Molekulargewichtsbestimmung einer blauen Lösung in Phenol und einer roten Lösung in Dichlorbenzol zu zeigen, daß die Molekulargewichte in beiden Fällen die einfachen sind, daß also hier die blauen Lösungen keineswegs eine Assoziation zeigen, die man beim Indigo durch den phenolbetainartigen Charakter

---

*) Die Absorption der *cis*-Verbindung wurde von 410—270 mμ gemessen, wobei sich log *k*-Werte von 1—4,2 ergaben. Die Absorption der *trans*-Verbindung liegt immer etwas nach längeren Wellen verschoben (440—290 mμ). Bei 326 bzw. 260 mμ beginnt bei beiden Kurven (log $k = 2{,}4$) eine S-förmige Ausbauchung nach längeren Wellen, ohne daß hier wirklich ein Maximum auftritt. Nach Ansicht von Herrn G. Scheibe ist diese Absorption vor allem durch die beiden Carbonylgruppen bedingt und wird durch den sterischen Bau sehr wenig beeinflußt.

[1]) Vorläufige Mitteilung einschlägiger Messungen und Ansichten vgl. G. Scheibe, Z. Ang. **50**, 225 (1937).

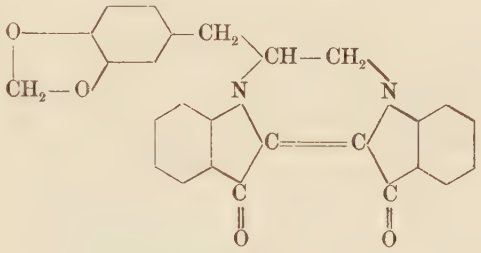
der blauen Form (vgl. Einl.) zu erklären versucht hat. Dort ist sie tatsächlich in der blauen Toluidinlösung beobachtet worden, doch erscheint sie nach den gegenteiligen Erfahrungen an den Styrolindigos hier als nicht belangreich. Es ist nur nach der Kenntnis dieser Indigofarbstoffe mit *cis*-Struktur unzweckmäßig für die Erklärung derselben Farberscheinungen beim Indigo etwa typische *trans*-Strukturen wie die Kuhnsche Indigoformel in Form eines Quadrupols anzunehmen. Eine polare Formulierung, bzw. eine intramolekulare betainartige Absättigung polarer Gruppen etwa im Sinne der Formel von Claasz bleibt trotzdem auch bei den *cis*-Farbstoffen möglich.

Es erschien uns aber von Anfang an zweifelhaft, ob nicht der Farbwechsel in verschiedenen Lösungsmitteln eine einfache Solvatationserscheinung sei, wie wir sie von Jod und vielen gefärbten Körpern her kennen. Indizien für eine wirkliche „Umlagerung" waren keine vorhanden und auch die spektroskopischen Untersuchungen der blauen und roten Lösungen durch Scheibe, Dörfling und Assmann (vgl. folgende Arbeit) sprechen entschieden dagegen. Auch das Röterwerden einer kalten blauen Lösung von Styrolindigo in Amylalkohol beim Erhitzen ist durch Änderung der Solvatation erklärbar.

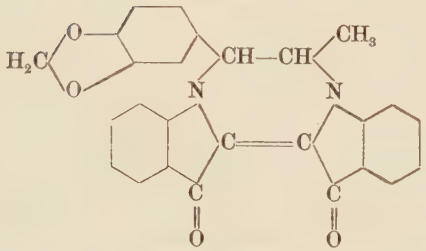
Interessant, aber bisher nicht eindeutig zu erklären, ist die von uns beobachtete Tatsache, daß beim N,N-Diäthylindigo, den wir zum Vergleich mit den Styrolindigos heranzogen, ein viel geringerer Unterschied der Lösungsfarbe in polaren und nichtpolaren Lösungsmitteln besteht. Kleinere Verschiebungen, die dem Auge entgehen, konnte Scheibe allerdings auch hier feststellen. Beim Thioindigo, der wegen des fehlenden Imidwasserstoffs dem N,N-Diäthylindigo vergleichbar ist, zeigt sich dagegen die gleichsinnige deutliche Abhängigkeit der Lösungsfarbe vom Lösungsmittel, wie beim Indigo und Styrolindigo. Im Dampfzustand ist auch N,N-Diäthylindigo violettrot.

Bei unseren neuen Farbstoffen besteht ein Einfluß der externen Phenylgruppe des Styrols auf die Stabilität der blauen bzw. roten Lösungen. Von unseren cyclischen

N,N-Diäthylindigos, die das neue Ringsystem angegliedert enthalten, gleicht nur der Safrolindigo dem N,N-Diäthylindigo darin, daß er sich in allen Lösungsmitteln blau löst. Bei ihm steht, wie schon erwähnt, der Phenylrest um eine CH_2-Gruppe weiter vom Stickstoff ab.



Safrolindigo



Iso-safrolindigo

Bei den Styrolindigos besteht die Möglichkeit, daß der externe Phenylrest durch induktive Effekte (alternierenden oder Feldeffekt) über den neugebildeten Sechsring hinweg das Gesamtsystem, besonders das nächstliegende Stickstoffatom beeinflußt. Dadurch wird offenbar die rote Lösungsform etwas begünstigt gegenüber den offenen N,N-Diäthylindigos, denen der Safrolindigo mit der weitabstehenden Phenylgruppe gleicht. Durch Variationen der Substitutionen des Phenylkernes und seines Abstandes vom Stickstoff bestehen hier noch weitere Möglichkeiten experimenteller Aufklärung.

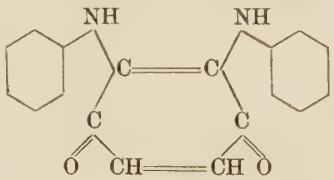
Wir stimmen mit R. Kuhn wie mit F. Arndt und B. Eistert darin überein, daß man den Indigo wohl nicht „durch *eine* Formel darstellen könne“. Wahrscheinlich kommt auch hier ein Zwischenzustand, eine Mesomerie zwischen

verschiedenen Grenzformeln, der wirklich vorhandenen Elektronenverteilung am nächsten, der durch die Beteiligung von Lösungsmitteln sowohl bezüglich der Lage der Absorptionsmaxima wie der Höhe der Absorptionskoefizienten verschoben werden kann.

3 mesomere Formeln dieser Art findet man in dem Buch von Eistert[1]).

W. Gündel und R. Pummerer haben vor einiger Zeit[2]) das in Lösung tiefgrüne 2,3-Dianilino-benzochinon dargestellt, das ähnlich dem schon früher von Fries und Billig[3]) gewonnenen tiefblauen 2,3-Dianilino-naphtochinon dem Indigo vergleichbar ist. Von den beiden genannten Autorenpaaren ist auch schon auf die konstitutive Ähnlichkeit ihrer Verbindungen mit dem Indigo hingewiesen worden. Das von Scheibe aufgenommene Absorptionsspektrum weicht aber, wie wir jetzt sehen, so stark vom typischen Indigospektrum ab, daß man aus der Tieffarbigkeit der beiden Vergleichsfarbstoffe keine Schlüsse auf gemeinsam vorhandene feinste konstitutive Merkmale ziehen kann. Dianilinochinon hat ein viel breiteres Band und weniger starke Extinktion.

J. Piccard hat bei einem Vergleich mit den durchaus farbstoffartigen Wursterschen Salzen auch einmal eine Studie über die Absorptionsspektren solcher Aminochinon-iminsalze angestellt, die die Amino- oder Anilinogruppe im Chinonkern selbst enthalten und sich dadurch von den eigentlichen Farbstoffen, z. B. der Chinon-imid- oder Triphenyl-methan-klasse unterscheiden, die die auxochrome Aminogruppe extern, in einem anderen Benzolkern, enthalten. Er fand bei den einfachen Aminochinonen viel breitere Absorptionsbanden und viel geringere Farbstärke, wie es sich jetzt auch beim 2,3-Dianilinochinon erweist. Die Auffassung des Indigos als eines „Rumpfchinons", dem eine Äthylengruppe fehlt, das aber dafür mit zwei auxochromen Anilinogruppen kernkondensiert ist, befriedigt nach Kenntnis der Absorption des 2,3-Dianilinochinons nicht mehr, so nahe die formalen Beziehungen nach der hier angeführten Formel auch sein mögen. Das folgende Absorptionsspektrum



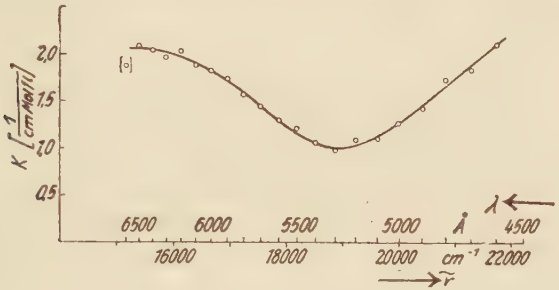
2,3-Dianilinochinon

[1]) Tautomerie u. Mesomerie S. 189, Enke, Stuttgart 1938. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge.

[2]) A. 529, 11 (1937).

[3]) B. 58, 1130 (1935).

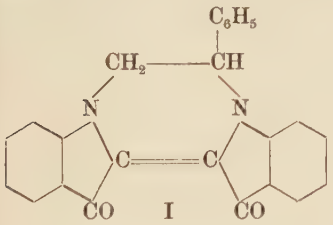
des Dianilinochinons verdanken wir Herrn Günther Scheibe. Es zeigt sich als völlig verschieden von dem des Indigos, das in der folgenden Arbeit von Scheibe, Dörfling und Assmann zu ersehen ist.



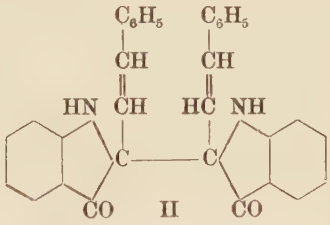
2,3-Dianilinochinon in Äthylalkohol.
$c = 0{,}98 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. $T = 20°$. $d = 0{,}5$ cm.

IV. Konstitutionsaufklärung der Styrolindigo-farbstoffe.

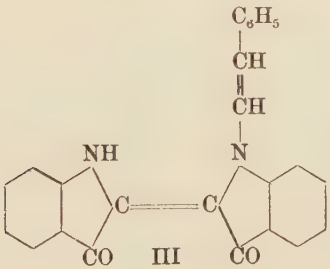
Für die Konstitution des Styrolindigos kommen 3 Möglichkeiten in Frage. Entweder erfolgt zwischen einem Molekül Dehydroindigo und einem Molekül Styrol Kondensation nach Art der Diensynthese (I) oder es werden 2 Moleküle Styrol wie im Dehydroindigo-acetat, -phenolat oder -bisulfit angelagert (II). Eine dritte Möglichkeit ist die Addition eines Moleküls Styrol in 1,4-Stellung (III).



I



II



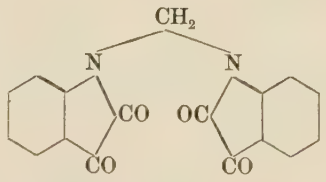
III

Die Formulierung nach II erschien nicht sehr wahrscheinlich, da alle derartigen Additionsprodukte des Dehydroindigos gelbgrün bis grün gefärbt sind. Wie alle Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen ergaben, tritt nur 1 Styrol ins Molekül ein, somit scheidet diese Formulierung aus.

Unter den beiden verbleibenden Formeln brachte der oxydative Abbau einen Entscheid. Man erhält bereits in der Kälte in Eisessig mit Salpetersäure ein orangerotes Produkt, das alle Eigenschaften eines substituierten Isatins besitzt. Nach III müßte hierbei einerseits Isatin, anderseits ein Styrolisatin entstehen. Bei I müssen die beiden Isatinreste noch durch eine Styrolbrücke von Stickstoff zu Stickstoff verbunden bleiben. Die Analyse ergab einwandfrei, daß es sich um ein *Styrol-diisatin* handelt.

Styrol-diisatin ist unlöslich in Wasser, krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 175°. Es gibt ein Diphenylhydrazon, kuppelt mit Indoxyl zu einem schmutzigvioletten, mit Oxythionaphten zu einem scharlachroten Farbstoff. Mit thiophenhaltigem Benzol erhält man die Indopheninreaktion. In Kalilauge löst es sich wie alle am Stickstoff substituierten Isatine direkt mit gelber Farbe, ohne die für das Isatin selbst charakteristische Violettfärbung zu geben. Zum Vergleich kann man das von Reissert und Händler[1]) aus Isatin und Formaldehyd erhaltene Methylen-diisatin (V) heranziehen:

V

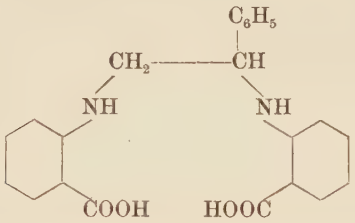


Dieses ist ebenfalls unlöslich in Wasser, bildet ein Dioxim — allerdings nur ein Monophenylhydrazon — gibt wie Styrol-diisatin die Indopheninreaktion und löst sich in Kalilauge ebenfalls ohne Violettfärbung.

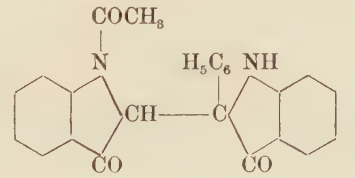
Der endgültige Beweis für die vorgeschlagene Formulierung des Styrolindigos konnte durch den weiteren Abbau

[1]) B. 57. 989 (1924).

des Diisatins zur Styrol-dianthranilsäure erbracht werden. Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß α-Ketosäuren durch alkalisches Hydroperoxyd unter Decarboxylierung zu einer um ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäure abgebaut werden[1]). Aus Isatin bzw. Isatinsäure entsteht so Anthranilsäure[2]). Aus dem oben beschriebenen Styrol-diisatin muß in analoger Reaktion die *Styroldianthranilsäure* (VI) entstehen.

VI 

Der erhaltene farblose Körper erwies sich nach Analyse und Titration als die erwartete Säure. Sie zeigt in Alkohol und Äther dieselbe kornblumenblaue Fluorescenz, wie die reine Anthranilsäure. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylderivat, das in Alkohol und Äther keine, in konz. Schwefelsäure eine starke gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Es ist unlöslich in kalter 2-proc. Natronlauge, löslich jedoch in heißer methylalkoholischer Kalilauge. Die Untersuchung ergab, daß 2 Moleküle Wasser abgespalten werden und nur eine Acetylgruppe aufgenommen wird (VII).

VII 

Die Auflösung in alkoholischer Kalilauge kann durch Enolisierung erklärt werden. Daß nur eine NH-Gruppe acetyliert wird, kommt wahrscheinlich durch die hindernde Wirkung der Phenylgruppe. Im Gegensatz zur Styrol-

[1]) Von neueren Arbeiten vgl. Grundmann, B. **70**, 1148 (1937).
[2]) DRP. 375616, Friedl. XIV, 447.

dianthranilsäure, die sich in konz. Schwefelsäure farblos auflöst, zeigt hier das acetylierte Produkt eine prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz.

Spaltung der *cis*-Indigofarbstoffe durch Alkali.

Löst man Styrol- oder Anethol-indigo in Alkohol und gibt etwas Lauge zu, so beobachtet man das Auftreten einer leuchtend gelbgrünen Fluorescenz. Dieselbe tritt auch beim Kochen der Farbstoffe mit wäßriger Natron-, Kali- oder Barytlauge, beim Kochen mit Sodalösung oder mit einer Lösung von sekundärem Natriumphosphat, allerdings langsamer, auf. Am schnellsten geht die Reaktion in alkoholischer Natron-, Kali- oder Barytlauge vor sich. Durch Säure wird aus diesen Lösungen ein hellgelber Körper gefällt, der in sehr schönen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 210° aus Alkohol krystallisiert. Für ihn wird der Name *Styrolindigogelb* vorgeschlagen. Styrolindigogelb zeichnet sich durch eine leuchtend gelbgrüne Fluorescenz aus, mit der es sich in den meisten Mitteln, besonders in Alkalien löst. Auf Wolle gefärbt, ergibt es reine grüngelbe, jedoch wenig lichtechte Töne.

Der Farbstoff ist außer in Natronlauge auch in Soda und Bicarbonat löslich, er muß also eine Carboxylgruppe enthalten. Er läßt sich leicht mit Hyposulfit–Natronlauge unter Verlust der Fluorescenz reduzieren. Luft regeneriert aus dieser Lösung den Farbstoff. Hierdurch wird das Vorhandensein eines konjugierten Systems mit Sauerstoff wahrscheinlich gemacht. Die Entfärbung von Permanganat in Pyridinlösung beweist das Vorhandensein von mindestens einer Doppelbindung.

Die weitere Konstitutionsaufklärung gestaltete sich sehr schwierig, da es nicht leicht war Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Hier kam uns eine alte Beobachtung von Fritsche[1]) zu Hilfe. Dieser beobachtete, daß Indigo bei etwa 180° mit konz. Kalilauge in Lösung geht.

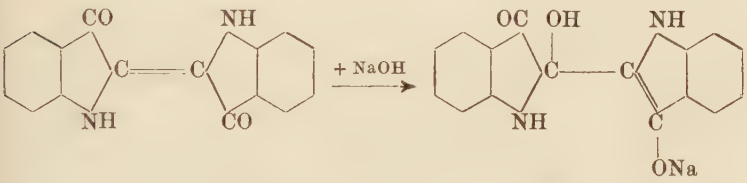
---

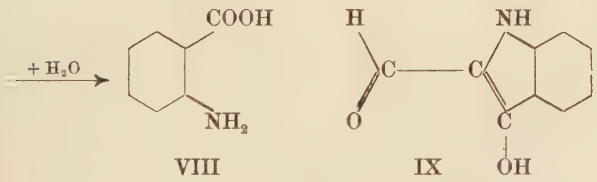
[1]) Fritsche, A. **39**, 79 (1841).

Er löst sich dabei unter Zersetzung mit orangroter Farbe. Beim Ansäuern erhält man als Hauptprodukt Chrysanilsäure. Betrachtet man den Gesamtvorgang, so sieht man, daß nur 1 Molekül Wasser aufgenommen wurde:

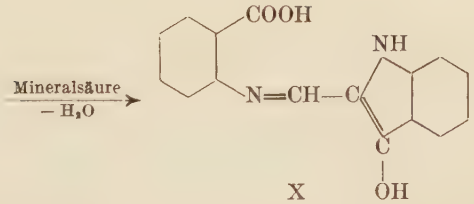
$$C_{16}H_{10}O_2N_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Chrysanilsäure}}{C_{16}H_{12}O_3N_2}$$

Der Mechanismus dieser Reaktion wurde erst von Friedländer[1]) gedeutet. Er bewies, daß die erhaltene Chrysanilsäure erst in zweiter Reaktion entsteht. Primär wird Anthranilsäure (VIII) und der von ihm aufgefundene Indoxylaldehyd (IX) gebildet. Unter dem Einfluß von Mineralsäuren kondensieren sich beide zur Chrysanilsäure (X).





VIII IX

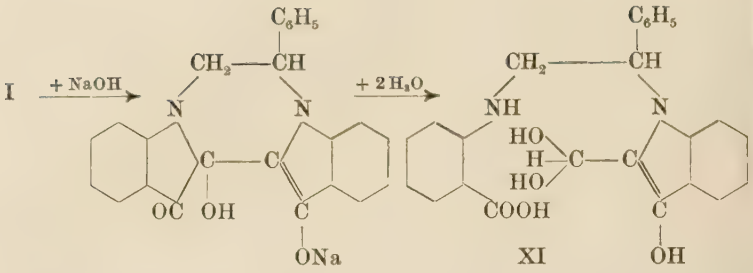


X

Bei der Analogie der Gesamtvorgänge ist man ohne weiteres versucht den Befund Friedländers auch auf unseren Fall zu übertragen:

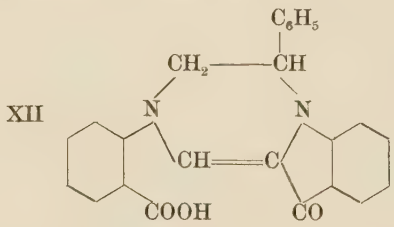
---

[1]) B. **41**, 1035 (1908); **43**, 1971 (1910).

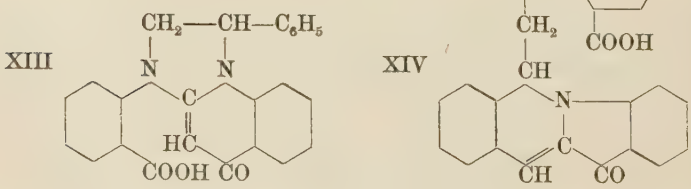


Man erhält so als nicht faßbares Zwischenprodukt einen Indoxylaldehyd (XI), der am Stickstoff substituiert ist und über die dort haftende Styrolbrücke mit dem Anthranilsäurerest verbunden bleibt. Von den Möglichkeiten, wie dieser Aldehyd unter Wasserspaltung weiter reagieren kann, sollen drei diskutiert werden.

Die erste Möglichkeit besteht darin, daß die Aldehydhydratgruppe mit der Iminogruppe reagiert und so unter Abspaltung von einem Molekül Wasser ein der Chrysanilsäure ähnlicher Körper entsteht, der in 1,4-Stellung noch ein zweites Molekül Wasser verliert (XII):



Eine zweite Möglichkeit wäre eine bei Indigoiden nicht seltene Umlagerung in ein Gerüst mit zwei Sechsringen und Aufspaltung des einen Ringes durch die Alkalien (XIII).



Als dritte Möglichkeit käme eine Reaktion der Aldehydgruppe mit der Styrolphenylgruppe unter Bildung eines neuen Sechsrings in Frage (XIV).

Alle bisher gemachten Beobachtungen, wie Bicarbonatlöslichkeit, Verküpbarkeit und Entfärben von Permanganat lassen sich durch diese drei Formeln erklären. Eine Entscheidung unter ihnen konnte nur eine genaue Untersuchung bringen.

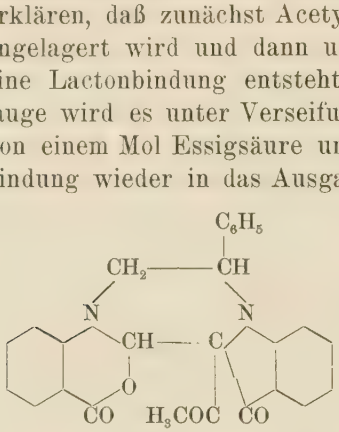
Durch den einen von uns (Dr. O. Müller) waren in der Zwischenzeit weitere *cis*-Indigofarbstoffe hergestellt worden, so ein Isosafrolindigo, ein Isoeugenolmethylätherindigo und ein Safrolindigo. Die beiden ersten gaben ohne weiteres mit Alkali stark gelbgrün fluorescierende Farbstoffe. Während es beim Safrolindigo zunächst schien, als würde die Reaktion mit Alkali anders verlaufen, gelang es dann doch einen dem Styrolindigogelb analogen Körper zu isolieren, dessen Fluorescenz jedoch viel weniger leuchtend ist und von hellbraun nach dunkelgrün geht. Vergleicht man die Formeln von Isosafrolindigo und von Safrolindigo (vgl. S. 11), so sieht man, daß beim Safrolindigo der Phenylrest um eine CH_2-Gruppe weiter vom Gesamtmolekül entfernt ist, wie bei den anderen *cis*-Indigofarbstoffen. Würde nun die dritte Möglichkeit zutreffen, so müßte im Falle des Safrolindigos bei der Kondensation zwischen Aldehydgruppe und Phenylrest ein 7-Ring gebildet werden, was als äußerst unwahrscheinlich angenommen wird.

Gegen die zweite Formulierung spricht das Ergebnis der Zinkstaubdestillation. Bei dieser Reaktion wurden Indol und Anilin gefaßt. Die obige Formulierung, bei der Ringerweiterung eingetreten ist, schließt aber eine Indolbildung aus. Damit ist auch diese Annahme hinfällig geworden.

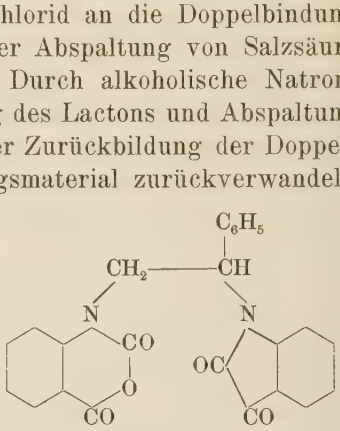
Die erste Formulierung erklärt neben den bisherigen Befunden, wie Bicarbonatlöslichkeit, Verküpbarkeit und der Entfärbung von Permanganat, auch die Entstehung von Indol und Anilin bei der Zinkstaubdestillation, was sich aus Formel XII leicht ersehen läßt.

Weitere Stützen für die Formel brachte die Bildung einer Acetylverbindung und der oxydative Abbau. Behandelt

man Styrolindigogelb mit Acetylchlorid und konz. Schwefelsäure, so erhält man ein blaßgelbes Acetylierungsprodukt (XV), das in Lösung keine Fluorescenz mehr zeigt. Es entfärbt Permanganat nicht und ist nicht mehr bicarbonat- und carbonatlöslich. In Natronlauge löst es sich in der Kälte nur sehr schwer, hierbei kehrt die Fluorescenz allmählich wieder zurück. Die Bildung kann man sich nur so erklären, daß zunächst Acetylchlorid an die Doppelbindung angelagert wird und dann unter Abspaltung von Salzsäure eine Lactonbindung entsteht. Durch alkoholische Natronlauge wird es unter Verseifung des Lactons und Abspaltung von einem Mol Essigsäure unter Zurückbildung der Doppelbindung wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt.



XV



XVI

Beim Abbau mit Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Salpetersäure, Permanganat, Ferricyankali, Bleidioxyd und Bleitetraacetat, erhält man immer dasselbe orange-gefärbte Oxydationsprodukt. Die Oxydation verläuft unter Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff und Abspaltung von einem Mol Wasser:

$$C_{24}H_{18}O_3N_2 \xrightarrow[-H_2O]{+3O} C_{24}H_{16}O_5N_2$$

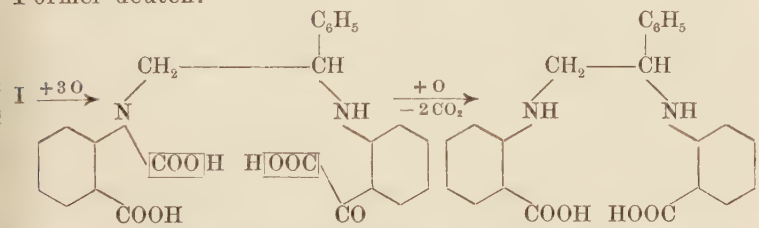
Sie muß also an der Doppelbindung einsetzen und die Verbindung XVI entstehen lassen.

Das entstandene Oxydationsprodukt besitzt also neben einer Isatingruppe noch eine Säureanhydridgruppe. Die Isatingruppe konnte bewiesen werden durch Kupplung mit Oxythionaphten zu einem scharlachroten Farbstoff, durch die Indopheninreaktion und durch die Bildung eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons. Etwas merkwürdig und unerwartet ist das Verhalten gegen Alkalien und bei Versuchen die Stick-

stoffcarboxylgruppe abzuspalten. Titriert man die Carboxylgruppen, so erhält man nur zwei und nicht wie erwartet drei. Zwei müßten von der Anhydridgruppe, die dritte vom aufgespaltenen Isatinring stammen. Das Ergebnis ist insofern merkwürdig, als man eigentlich erwarten müßte, daß durch die starke Belastung des Stickstoffs, der Isatinring besonders leicht aufgeht. Aber vielleicht liegt irgendeine sterische Hinderung vor. Jedenfalls erhält man zunächst nur 2 Carboxylgruppen und erst bei längerem Erhitzen in alkoholischer Lauge kommt man auf Werte für 3 Carboxyle.

Versuche, in alkalischer Lösung die Stickstoffcarboxylgruppe zu entfernen, wie dies bei Stickstoffcarbonsäureestern des Pyrrols bekannt ist, verliefen alle negativ. Lediglich beim trocknen Erhitzen über den Zersetzungspunkt konnten Kohlensäuremengen gemessen werden, die über 50 Proc. der berechneten ausmachten.

Einen wichtigen Beitrag zur Stützung unserer Styrolindigogelbformel lieferte der oxydative Abbau mit alkalischem Hydroperoxyd. Man erhält hierbei die oben beschriebene Styroldianthranilsäure. Dieser Übergang läßt sich zwanglos nur mit der für das Styrolindigogelb vorgeschlagenen Formel deuten:



Zunächst erfolgt Oxydation zu einer Tricarbonsäure, die decarboxyliert und weiter zur Styroldianthranilsäure oxydiert wird.

Begreiflicherweise erhält man auch aus dem oben beschriebenen orangen Oxydationsprodukt (XVI) beim Abbau mit alkalischem Hydroperoryd die bekanute Styroldianthranilsäure. Ebenso wie beim Abbau des Styrolindigogelbs findet 2-mal Decarboxylierung und Oxydation statt. Vielleicht wird hier durch die stark hydrolysierende Wirkung des

Hydroperoxyds der Isatinring leichter als oben aufgespalten. Die entstandene Ketosäure wird zur Carbonsäure abgebaut und gleichzeitig die Carboxylgruppe am Stickstoff abgespalten.

Versuchsteil.

Die *Darstellung von Dehydroindigo* geschah nach der von Kalb[1] angegebenen Darstellungsvorschrift. Gut zu achten ist bei der Herstellung, wie bei allen Versuchen mit Dehydroindigo auf peinlichsten Feuchtigkeitsausschluß, da wie Madelung[2]) beobachtete dieser mit Wasser zu Indigo und Isatin zerfällt.

Versuche mit Maleinsäureanhydrid.

a) *In Benzollösung*: 3 g Dehydroindigo werden mit 1 g Maleinsäureanhydrid in 50 ccm Benzol 3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die braune Farbe verschwindet, das Reaktionsgemisch, in dem sich feinst verteilter Indigo befindet, nimmt eine schmutzig dunkelgrüne Farbe an. Man filtriert vom Indigo ab, fällt mit hochsiedendem Petroläther und erhält einen schmutzig graubraun gefärbten Körper, der sich zum größten Teil in Natronlauge löst. Der filtrierte Indigo wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert und so identifiziert, der gefällte Körper wird durch Sublimation gereinigt. Er besteht zum größten Teil aus unverändertem Maleinsäureanhydrid.

b) *In der Schmelze*: In die Schmelze von 20 g Maleinsäureanhydrid werden in kleinen Portionen 2,5 g Dehydroindigo gegeben. Das überschüssige Maleinsäureanhydrid wird aus der erstarrten blaugrünen Schmelze durch Extraktion mit Dichloräthylen, der letzte Rest durch Sublimation i. Hochv. entfernt. Der zurückbleibende blaue Körper (~ 2,5 g), der sich nicht in Natronlauge löst, wurde nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol als Indigo identifiziert.

Versuche mit anderen aliphatischen und aromatischen ungesättigten Verbindungen (O. Müller).

Man erhitzt 2 g Dehydroindigo mit einem Überschuß von *Acrylsäurenitril* 30 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad. Die braune Lösungsfarbe geht in ein schmutziges Violett über. In der Lösung befindet sich neben Indigo ein blauviolettes Zersetzungsprodukt des Dehydroindigos. Dasselbe Zersetzungsprodukt des Dehydroindigos erhält man auch, wenn man den Kondensationsversuch in siedendem Toluol vornimmt oder aber auch wenn man Dehydroindigo in Toluol allein etwa 3 Stunden lang erhitzt. In ähnlicher Weise, wie oben angegeben, wurde mit Crotonaldehyd, Chlorvinylacetat, Allylsenföl, Inden,

[1]) B. **42**, 3624 (1909). [2]) B. **57**, 244 (1924).

Dimethylfulven, Cyclopentadiën und Cyclohexen verfahren, ohne daß eine Kondensation eintrat.

Styrolindigo.

Man erwärmt 30 g Dehydroindigo und 90 g Styrol auf dem siedenden Wasserbad. Nach 10—15 Minuten beobachtet man einen Temperaturanstieg des Reaktionsgemisches auf 130—140°. Die zuerst hellbraune Lösungsfarbe geht allmählich nach violett hinüber. Die ganze Masse quillt auf und färbt sich tief dunkelviolett. Man erhitzt noch 10 Minuten weiter und filtriert nach dem Erkalten. Der Rückstand wird so lange mit Äther gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr fluoresciert. Man erhält 30 g eines violetten Körpers, der noch mit etwas Indigo verunreinigt ist (= 72 Proc. d. Th. bezogen auf Dehydroindigo).

Das Filtrat unterwirft man der Wasserdampfdestillation und erhält 60 g Styrol zurück und 10 g eines in allen Lösungsmitteln grün fluorescierenden, braunschwarzen harzigen Körpers, dessen Konstitution noch nicht geklärt ist.

Da das so erhaltene Rohprodukt immer bis zu 10 Proc. Indigo in fein verteilter Form enthält, muß es erst durch fraktionierte Krystallisation gereinigt werden.

Man löst zu diesem Zweck in der 30-fachen Menge Nitrobenzol von etwa 150°. Beim Abkühlen scheidet sich zuerst der Indigo in seiner charakteristischen Schiffchenform aus, während der Styrolindigo in der tiefvioletten Lösung zurückbleibt. Man kann nun entweder i. V. konzentrieren und den Farbstoff auskrystallisieren lassen oder man fällt den Styrolindigo mit hochsiedendem Petroläther und krystallisiert aus Nitrobenzol um. Man erhält aus 30 g Rohprodukt 26 g reinen Styrolindigo (= 62 Proc. d. Th.).

Styrolindigo krystallisiert aus Nitrobenzol, Chlorbenzol, Benzol und Xylol in langen verfilzten Nadeln. Er färbt Baumwolle aus einer gelben Küpe in violetten Tönen. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist grünblau. In Methanol, Äthanol, Butanol, Amylalkohol, Benzylalkohol, Glycerin und Phenol löst er sich mit tiefblauer Farbe, in Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton, Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Xylol und Dioxan mit fuchsinroter Farbe, in Chloro-

form, Anilin, Pyridin und Chinolin mit einer Übergangsfarbe von fuchsinrot nach violett, in Nitrobenzol mit rein violetter Farbe. In Hexan ist er unlöslich. Styrolindigo schmilzt nicht sehr scharf bei 228—229° (unkorr.).

4,539 mg Subst.: 13,216 mg CO_2, 1,845 mg H_2O. — 0,1315 g Subst.: 9,025 ccm N_2 (24,5°, 741,5 mm).

$C_{24}H_{16}O_2N_2$	Ber.	C 79,10	H 4,39	N 7,69
	Gef.	„ 79,41	„ 4,55	„ 7,70.

Ebulliosk. Mol.-Gew.-Best. in Chlorbenzol: (rote Lösung) $K = 4020$.

25,62 mg Subst. in 4 ccm Chlorbenzol $\Delta t = 0{,}064°$,

Mol.-Gew. Ber. 364 Gef. 358.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Phenol (blaue Lösung).

0,1487, 0,1162 g Subst. in 27,246, 27,246 g Phenol: $\Delta t = 0{,}112°$, 0,086°.

Mol.-Gew. Ber. 364 Gef. 356, 362.

Anetholindigo.

Anetholindigo bildet sich schon sehr leicht beim Stehen von Dehydroindigo in Anethol, das mit wenig Benzol verdünnt ist. Dabei entsteht ein tiefblau gefärbter Krystallbrei. Nach ungefähr 2 Tagen kann man unter dem Mikroskop lange, nicht verfilzte Stäbchen wahrnehmen. Die Aufarbeitung gestaltet sich wegen des stark anhaftenden Anethols und der erstaunlich leichten Löslichkeit des Anetholindigos nicht einfach. Filtrieren oder Abpressen auf dem Tonteller führt nicht zum Erfolg. Am besten bewährt sich folgende Darstellungsvorschrift.

Man erhitzt 20 g Dehydroindigo mit 20 g Anethol und 100 g Benzol 1 Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad. Die Lösungsfarbe ändert sich von anfangs braun nach tiefblau. Man unterwirft hierauf das ganze Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation und treibt das überschüssige Anethol und das Benzol während mehrerer Stunden über. Man erhält aus dem Destillat beim Abkühlen 5—8 g Anethol wieder zurück. Als Rückstand bleibt ein violettblauer Kuchen von kupferner Oberflächenfarbe. Ausbeute 29 g = 93 Proc. d. Th.

Das so entstandene Rohprodukt enthält immer etwas Indigo und muß erst durch fraktionierte Krystallisation, wie beim Styrolindigo angegeben, gereinigt werden. Zu diesem Zwecke löst man den Anetholindigo in wenig Nitrobenzol von etwa 150°. Aus der gesättigten Farbstofflösung scheidet sich zunächst der Indigo ab, erst nach einigen Tagen krystallisiert reiner Anetholindigo aus. Ausbeute an reinem Produkt 26 g = 84 Proc. d. Th.

Der Anetholindigo krystallisiert aus Nitrobenzol in 2 Formen: in langen prismatischen Stäbchen und in dünnen flachen Blättchen. Beide Formen treten gemeinsam auf (Dimorphismus). Im polarisierten Licht leuchten die Stäbchen blau und die Blättchen rot auf, beide löschen gerade aus.

Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grünblau. In Methanol, Äthanol, Butanol, Isoamylalkohol, Benzylalkohol, Glycerin und Phenol, ebenso in Nitrobenzol löst sich Anetholindigo mit tiefblauer Farbe, in Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton, Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Xylol und Dioxan mit carminroter Farbe, in Chloroform, Anilin, Pyridin und Chinolin mit einer Übergangsfarbe von carminrot nach blau. Anetholindigo schmilzt nicht scharf bei 164—165°.

4,617 mg Subst.: 13,379 mg CO_2, 2,275 mg H_2O. — 0,1410 g Subst.: 8,61 ccm N_2 (17°, 736 mm).

$C_{26}H_{30}O_3N_2$	Ber.	C 76,43	H 4,94	N 6,86
	Gef.	„ 76,44	„ 5,06	„ 6,96.

Safrolindigo (O. Müller).

1 g Dehydroindigo wird mit 5 g Safrol und gerade soviel Benzol, daß die Masse einen dicken Brei bildet, 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Benzol verdünnt, filtriert und mit viel Petroläther gewaschen. Man erhält 6,5 g blaue verfilzte Nadeln, die aus einem Gemisch von Benzol und Eisessig (1 : 1) umkrystallisiert werden können. *Lösungsfarbe in allen organischen Lösungsmitteln blau*, in konz. Schwefelsäure gelb bis olivgrün, nach einigem Stehen blau. Beim Kochen mit Nitrobenzol zersetzt sich der Farbstoff, aus der erkalteten Lösung krystallisiert Indigo aus.

4,272 mg Subst.: 11,650 mg CO_2, 1,574 mg H_2O. — 4,752 mg Subst.: 0,297 ccm N_2 (27°, 738 mm).

$C_{26}H_{18}O_4N_2$	Ber.	C 73,90	H 4,30	N 6,64
	Gef.	„ 74,37	„ 4,12	„ 6,91.

Isosafrol-indigo (O. Müller).

Die Kondensation erfolgt wie bei Safrol, jedoch erst bei der Temperatur des siedenden Wasserbades. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Safrolindigo beschrieben.

Der Isosafrolindigo ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als der Safrolindigo. Nach dem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol erhält man ein rötlich violettes metallisch glänzendes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop in blau- und rotvioletten, teils quadratischen, teils rechteckigen Tafeln erscheint. Die Lösung in Methanol, Äthanol, Butanol, Isoamylalkohol, Benzylalkohol, Glycerin und Phenol ist rein blau, in Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton, Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Xylol und Dioxan rein carminrot, in Chloroform, Pyridin und Chinolin tritt wieder die Übergangsfarbe von carminrot nach blau auf.

5,418 mg Subst.: 14,705 mg CO_2, 2,216 mg H_2O. — 4,913 mg Subst.: 0,294 ccm N_2 (24°, 739 mm).

$C_{26}H_{18}O_4N_2$	Ber.	C 73,90	H 4,30	N 6,64
	Gef.	„ 74,02	„ 4,57	„ 6,69.

Isoeugenolmethyläther-indigo (O. Müller).

10 g Dehydroindigo werden mit 30 ccm Isoeugenolmethyläther 2 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 20 ccm Benzol. Man erhält 12,5 g einer metallisch glänzenden blau-violetten Substanz. Sie kann aus Chlorbenzol umkrystallisiert werden. Unter dem Mikroskop erscheint sie in Form rot bis blauviolett leuchtender, langer rechteckiger Stäbchen.

4,666 mg Subst.: 12,688 mg CO_2, 2,348 mg H_2O. — 4,945 mg Subst.: 0,279 ccm N_2 (19,5°, 738 mm).

$C_{27}H_{22}O_4N_2$	Ber.	C 73,94	H 5,06	N 6,39
	Gef.	„ 74,16	„ 5,63	„ 6,28.

Darstellung von Styrol-diisatin.

1. *Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig.* Man löst 5 g Rohstyrolindigo in 50 ccm Eisessig und gibt tropfenweise unter Rühren 5 ccm konz. Salpetersäure hinzu. Man sorgt durch Wasserkühlung, daß sich das Reaktionsgemisch nicht sonderlich erwärmt. Die Farbe ändert sich sehr rasch von blau nach braun. Man gießt nun die klare, kalte Lösung in Wasser. Das Styrol-diisatin fällt als gelboranger Niederschlag aus. Die im Rohstyrolindigo vorhandene, geringe Menge Indigo wird zu Isatin oxydiert, dieses bleibt gelöst. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit

Wasser bis dieses neutral abläuft. Aus Alkohol krystallisiert Styrol-diisatin in verkrusteten Nadeln. Es schmilzt unter vorheriger Dunkelfärbung bei 175°. Ausbeute etwa 4 g = 73 Proc. d. Th.

2. *Oxydation mit Chromsäure in Eisessig.* Man löst 5 g Rohstyrolindigo in 50 ccm Eisessig und gibt dann 15 ccm einer $^n/_1$-Chromsäurelösung in Eisessig hinzu (1 ccm Lösung ist 0,1 g CrO_3). Man kocht 1 Stunde unter Rückfluß, gießt nach dem Erkalten in Wasser und filtriert den orangegelben Niederschlag ab. Ausbeute wie bei 1.

Styrol-diisatin krystallisiert aus Alkohol in verkrusteten, orangegelben Nadeln. Es löst sich in verdünnter Kalilauge wie n-Methylisatin rein gelb, ohne Violettfärbung wie Isatin, jedoch gibt es wie Isatin die Indopheninreaktion mit thiophenhaltigem Benzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelb. In Alkohol, Chloroform und Benzol löst es sich ebenfalls mit rein gelber Farbe.

5,196 mg Subst.: 13,868 mg CO_2, 2,018 mg H_2O. — 5,417 mg Subst.: 0,353 ccm N_2 (24°, 735 mm).

$C_{24}H_{16}O_4N_2$	Ber.	C 72,71	H 4,06	N 7,04
	Gef.	„ 72,79	„ 4,35	„ 7,24.

Darstellung von Anethol-diisatin.

Man löst 5 g Anetholindigo in 50 ccm Eisessig und gibt tropfenweise unter Umrühren 5 ccm konz. Salpetersäure hinzu. Die Farbe ändert sich vom tiefen Blau nach braun. Man gießt die kalte Reaktionslösung in Wasser. Es fällt ein gelboranger Niederschlag, der filtriert, gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält orange bis ziegelrote Nadeln, die unscharf, unter Dunkelfärbung bei 272—275° schmelzen. Ausbeute 4 g = 73 Proc. d. Th.

Anethol-diisatin löst sich in verdünnter Kalilauge ebenfalls ohne Violettfärbung und gibt ebenso wie Styrol-diisatin die Indopheninreaktion.

4,827 mg Subst.: 12,550 mg CO_2, 2,083 mg H_2O. — 4,507 mg Subst.: 0,262 ccm N_2 (22°, 738 mm).

$C_{26}H_{20}O_5N_2$	Ber.	C 70,88	H 4,58	N 6,37
	Gef.	„ 70,91	„ 4,83	„ 6,53.

Phenylhydrazon des Styrol-diisatins. Man gibt zu 1 g Styrol-diisatin 5 ccm Phenylhydrazin und kocht kurz auf. Nach dem Erkalten fügt man 5—10 ccm Eisessig hinzu und rührt gut durch. Das Phenylhydrazon scheidet sich hierbei in ganz kurzer Zeit als mikrokrystalliner, hellgelber Niederschlag ab. Ausbeute 1 g.

Das Phenylhydrazon krystallisiert aus Eisessig in zusammengeballten Spießen, die bei 224° schmelzen.

129,4 mg Subst.: 356,9 mg CO_2, 61,1 mg H_2O. — 107,8, 101,4 mg Subst.: 13,9 (17°, 734 mm), 13,0 (17°, 734 mm) ccm N_2.

$C_{36}H_{28}O_2N_6$	Ber.	C 75,00	H 4,86	N 14,58		
	Gef.	„ 75,06	„ 5,18	„ 14,58,	14,61.	

Kupplungsprodukt aus Styrol-diisatin und Oxythionaphten. Man löst 4 g Styrol-diisatin in 150 ccm heißem Eisessig. Zur hellbraunen Lösung gibt man 1,6 g Oxythionaphten und fügt zum Schluß 10 ccm konz. Salzsäure hinzu. Die Farbe schlägt bei Zugabe der konz. Salzsäure nach einem tiefen Scharlachrot um. Man erhitzt noch 10 Minuten auf 100°, filtriert und gießt die erkaltete Lösung in Wasser, dabei fällt ein hellscharlachroter Niederschlag aus. Der getrocknete Farbstoff wird in Xylol gelöst. Aus der heißen konz. Lösung kommt er in Form öliger Tröpfchen heraus, die sich nach einigen Tagen in krystalline Drusen umwandeln. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus einer gelben Küpe in scharlachroten Tönen an. Schmelzp. 159—160° unter vorherigem Sintern. Ausbeute 5,5 g.

4,832 mg Subst.: 13,010 mg CO_2, 1,749 mg H_2O. — 5,468 mg Subst.: 0,241 ccm N_2 (21°, 737 mm).

$C_{40}H_{24}O_4N_2S_2$	Ber.	C 72,75	H 3,64	N 4,25		
	Gef.	„ 73,43	„ 4,05	„ 4,96.		

Styrol-dianthranilsäure.

4 g Styrol-diisatin werden in 75 ccm 2-proc. Natronlauge gelöst. Zu der braunen Lösung gibt man tropfenweise unter Umschütteln 10 ccm 30-proc. Hydroperoxyd. Dann erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbad. Nach einer $^1/_2$ Stunde filtriert man die hellbraune Lösung ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Die Styrol-dianthranilsäure fällt in blaßgelb gefärbten Flocken aus. Ausbeute 3,3 g = 89 Proc. d. Th.

Styrol-dianthranilsäure krystallisiert aus Alkohol und aus Eisessig in farblosen Sternchen, die aus prismatischen Stäbchen zusammengesetzt sind. Sie schmilzt bei 214—215° unter Braunfärbung. In konz. Schwefelsäure löst sie sich rein farblos, in Alkohol und Äther ebenfalls farblos aber mit einer charakteristischen kornblumenblauen Fluorescenz, die sehr an die der Anthranilsäure in den genannten Lösungsmitteln erinnert.

5,692 mg Subst.: 14,749 mg CO_2, 2,796 mg H_2O. — 4,880 mg Subst.: 0,320 ccm N_2 (22°, 735 mm).

$C_{22}H_{20}O_4N_2$	Ber.	C 70,21	H 5,32	N 7,45
	Gef.	„ 70,20	„ 5,46	„ 7,46.

Titration: 0,0264 g Subst.: 14,87 ccm $^n/_{100}$-NaOH. Ber. für 2 NaOH 14,04 ccm. — 0,1353 g Subst.: 7,60 ccm $^n/_{10}$-KOH. Ber. 7,20 ccm.

Acetylderivat. 3 g Styrol-dianthranilsäure werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach 1 Tag beginnt beim Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation, die nach einem weiteren Tag vollendet ist. Ausbeute etwa 2 g.

Das schwach gelb gefärbte Produkt krystallisiert aus Eisessig in verfilzten prismatischen Stäbchen. Es zeigt im Gegensatz zu Styrol-dianthranilsäure keine Fluorescenz in Alkohol und Äther, aber eine charakteristische, sehr starke gelbgrüne Fluorescenz in konz. Schwefelsäure. Es ist in kalter 2-proc. Natronlauge unlöslich, löslich jedoch in heißer methylalkoholischer Kalilauge.

5,125 mg Subst.: 14,278 mg CO_2, 2,111 mg H_2O. — 5,261, 5,780 mg Subst.: 0,338 (24°, 742 mm), 0,375 (24°, 747 mm) ccm N_2.

$C_{24}H_{18}O_3N_2$	Ber.	C 75,40	H 4,71	N 7,33
	Gef.	„ 75,98	„ 4,60	„ 7,21, 7,33.

Styrolindigogelb.

Zu einer Suspension von 5 g Styrolindigo in 250 ccm 20-proc. Alkohol gibt man 10 g Ätzkali, die in wenig Alkohol gelöst sind. Dann kocht man das ganze Gemisch 3 Stunden unter Rückfluß. Schon bei Zugabe der Ätzkalilösung bemerkt man das Auftreten einer intensiven, grünen Fluorescenz. Beim Kochen löst sich der Styrolindigo, die Farbe der Lösung geht von blau über grün nach gelbbraun. Nach dem Abkühlen filtriert man von der geringen Menge aus dem Rohprodukt stammenden Indigos ab (bis 0,5 g).

Das Styrolindigogelb wird durch fraktioniertes Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gleich in einem gereinigten Zustand, in dem es besser krystallisiert, isoliert. Man verfährt dabei folgendermaßen: Das stark grüngelb fluorescierende Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisiert. Dann fügt man noch einige Tropfen verdünnter Säure hinzu, bis sich geringe Mengen eines schmutzig-graubraunen Niederschlags gebildet haben. Das von dem schmutzigen Niederschlag befreite Filtrat ist goldgelb

gefärbt und besitzt nur noch ganz schwache Fluorescenz. Beim Ansäuren fällt ein dicker gelber Niederschlag aus, der filtriert und gut gewaschen wird. Ausbeute 4 g = 85 Proc. d. Th.

Styrolindigogelb krystallisiert aus Alkohol in langen gelben verfilzten Nadeln. Die gesättigte alkoholische Lösung muß meist längere Zeit in der Kälte stehen, bis die erste Krystallisation beginnt. Es färbt sich bei 205° unter Sintern braun und schmilzt nicht sehr scharf bei 210°. Es ist leicht löslich in Bicarbonat, Carbonat und Natronlauge, ebenso in Alkohol, Aceton, Benzol und Pyridin mit goldgelber Farbe und einer leuchtend intensiv-gelbgrünen Fluorescenz, die an Lactoflavin erinnert. Die Farbe in konz. Schwefelsäure ist rein gelb. In Aceton- und Pyridinlösung entfärbt es leicht Permanganat. Von alkalischer Hyposulfitlösung wird es leicht reduziert. Nach einigem Stehen kommt die Fluorescenz, die bei der Reduktion verschwindet, wieder zurück. Aus essigsaurer Lösung mit Glaubersalz färbt Styrolindigogelb Wolle in reinen grüngelben Tönen.

4,988 mg Subst.: 12,555 mg CO_2, 4,540 mg H_2O. — 5,390 mg Subst.: 0,353 ccm N_2 (20°, 743 mm).

$C_{24}H_{18}O_3N_2$	Ber.	C 75,40	H 4,71	N 7,33
	Gef.	„ 75,42	„ 4,90	„ 7,46.

Anetholindigogelb.

Man gibt zu einer Suspension von 5 g Anetholindigo in 250 ccm 20-proc. Alkohol eine Lösung von 10 g Ätzkali in wenig wäßrigem Alkohol. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die anfänglich blaue Farbe schlägt nach grün und dann nach gelbbraun um. Nach dem Abkühlen filtriert man von den geringen Mengen Indigo ab und fällt das Anetholindigogelb fraktioniert aus, wie es beim Styrolindigogelb angegeben ist. Man erhält ein goldgelb gefärbtes Filtrat, das schwach gelbgrün fluoresciert. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Anetholindigogelb in dicken gelben Flocken. Ausbeute 4 g = 85 Proc. d. Th.

Anetholindigogelb krystallisiert aus Alkohol in feinen verfilzten Nädelchen. Es löst sich in den beim Styrolindigogelb angegebenen Lösungsmitteln goldgelb und mit derselben leuchtenden gelbgrünen Fluorescenz wie dieses und bildet ebenso leicht übersättigte alkoholische Lösungen, die schwer krystallisieren.

4,460 mg Subst.: 11,971 mg CO_2, 2,152 mg H_2O. — 4,990 mg Subst: 0,300 ccm N_2 (21°, 738 mm).

$C_{26}H_{22}O_4N_2$	Ber.	C 73,21		H 5,21		N 6,57
	Gef.	„ 73,20		„ 5,06		„ 6,78.

Safrolindigogelb.

3 g Safrolindigo werden in 250 ccm 30-proc. Alkohol suspendiert. Hierzu gibt man eine Lösung von 6 g Ätzkali in wenig Alkohol und erhitzt 2 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad. Die Farbe geht von blau über dunkelgrün nach braun. Man filtriert die dunkelrotbraune Lösung und fällt das Salfrolindigogelb fraktioniert mit verdünnter Schwefelsäure als orangegelben Niederschlag. Ausbeute 1 g = 32 Proc. d. Th.

Safrolindigogelb krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die aber dunkler gefärbt sind als die des Styrolindigogelb. Er löst sich in Alkalien mit oranger bis hellbrauner Farbe und einer Fluorescenz, die wesentlich geringer und dunkler ist als die des Styrol- und Anetholindigogelbs.

Isoeugenolmethylätherindigogelb (O. Müller).

10 g Roh-isoeugenolmethylätherindigo, der durch Erhitzen i. V. von anhaftendem Isoeugenolmethyläther befreit ist, werden in eine Lösung von 25 g Ätzkali in 50 ccm Methylalkohol eingetragen und etwa $^1/_2$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Filtrieren wird die rotbraune Lösung in 50 ccm verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Der so erhaltene rotbraune Niederschlag wird nach dem Filtrieren in etwa 400 ccm 2-proc. Natronlauge gelöst. Die erkaltete und filtrierte Lösung wird hierauf unter Rühren in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man erhält so 8 g eines gelbbraunen Niederschlags. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in leuchtend gelben, rechteckigen dünnen Stäbchen. Auch hier besteht die Neigung zur Bildung von übersättigten Lösungen, so daß die Krystallisation erst nach mehreren Tagen einsetzt. Die Substanz zersetzt sich allmählich unter Schwarzfärbung sehr unscharf zwischen 220—230°.

4,977 mg Subst.: 12,966 mg CO_2, 2,520 mg H_2O. — 4,517 mg Subst.: 0,253 ccm N_2 (16°, 737 mm).

$C_{27}H_{24}O_5N_2$	Ber.	C 71,02		H 5,30		N 6,14
	Gef.	„ 71,05		„ 5,67		„ 6,29.

Acetylierung von Styrolindigogelb.

2 g Styrolindigogelb werden in 30 ccm Acetylchlorid gelöst. Nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure erhitzt man 2 Stunden lang zum Sieden. Unter lebhafter HCl-Entwicklung scheidet sich aus der braunen Lösung ein

hellgelber Körper ab. Nach dem Abkühlen gießt man die ganze Mischung vorsichtig in Wasser und filtriert den ausgefallenen, hellgelben Körper ab. Ausbeute 1,5 g = 65 Proc. d. Th.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in kugelig vereinigten Blättchen, die bei 189° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Die Farbe des krystallisierten Produktes ist schwach gelb und deutlich aufgehellt gegenüber Styrolindigogelb. Das Acetylprodukt löst sich in Alkohol schwach gelb und ohne jegliche Fluorescenz. In Aceton und Pyridin zeigt es ganz geringe Fluorescenz. Es ist im Gegensatz zu Styrolindigogelb unlöslich in Bicarbonat und Carbonat. In Natronlauge geht es ganz langsam unter Rückkehr der Fluorescenz in Lösung, besonders wenn man etwas Alkohol hinzugibt. Beim Stehen mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man Styrolindigogelb zurück. Das Acetylprodukt entfärbt im Gegensatz zu Styrolindigogelb Permanganat in Pyridin nicht.

4,957 mg Subst.: 13,392 mg CO_2, 2,171 mg H_2O. — 5,091 mg Subst.: 0,300 ccm N_2 (20°, 739 mm).

$C_{26}H_{20}O_4N_2$	Ber.	C 73,56	H 4,75	N 6,60
	Gef.	„ 73,68	„ 4,90	„ 6,69.

Zinkstaubdestillation von Styrolindigogelb.

a) *Bei gewöhnlichem Druck.* 3 g Styrolindigogelb wurden mit 90 g trockenen Zinkstaub innig verrieben und in einem Verbrennungsrohr unter Überleiten von Wasserstoff erst vorsichtig, dann allmählich von hinten nach vorne fortschreitend etwas stärker erhitzt. Nachdem man im Verlauf einer $^1/_2$ Stunde die Temperatur auf etwa 400° gebracht hat, erscheinen am vorderen Rohrende goldgelbe Tropfen, die bald in die eisgekühlte Vorlage übertreten. Sie konnten mit Hilfe der Chlorkalkreaktion als *Anilin* identifiziert werden. Nach weiterem Erhitzen tritt aus dem Zinkstaub noch eine geringe Menge eines braunen Öles, das an dem kalten Ende des Rohres und beim Erkalten erstarrte. Nach dem Erkalten wurde der ganze Rohrinhalt mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält einen blaugrün fluorescierenden Extrakt, der eingedampft wird. Der geringe Rückstand wird mit Wasserdampf destilliert, das übergehende Wasser riecht schwach nach Indol. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft, der Rückstand in Ligroin aufgenommen und mit benzolischer Pikrinsäurelösung gefällt. Man erhält so ein orangerotes Pikrat. Das Pikrat wird mit Sodalösung zersetzt und dann ausgeäthert. Der Äther wird verdampft. Aus wäßriger Lösung erhält man beim Einengen geringe Mengen krystallisiertes *Indol* vom Schmelzp. 52°. Eine mit Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung gibt mit Nitritlösung versetzt Rotfärbung, ebenso wird ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspan schwach rot gefärbt.

b) *Im Vakuum.* Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie oben, nur wurde bei einem Druck von 18 mm gearbeitet. Die Abscheidung des Anilins begann bereits zwischen 180 und 250°. Beim Erhitzen auf etwa 400° erschien dasselbe Öl wie oben. Es erstarrte im kalten Rohrteil zu einer gelb gefärbten Masse, die in Alkohol und Äther blaugrün fluorescierte. Ausbeute 0,1 g = 10 Proc. d.Th. Es ergab dasselbe Pikrat und zeigte die Nitrit- und die Fichtenspanreaktion.

Oxydation von Styrolindigogelb zum Zwischenprodukt XVI.

a) *Mit Salpetersäure.* 3 g Styrolindigogelb werden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Schütteln tropfenweise 3 ccm konz. Salpetersäure zugegeben. Die anfänglich braune Lösungsfarbe mit grüner Fluorescenz geht in ein helles Rotbraun über, die Fluorescenz verschwindet. Nachdem die Lösung vollkommen klar geworden ist, gießt man in Wasser, wobei in dicken Flocken ein gelber Niederschlag ausfällt. Ausbeute 2,8 g = 86 Proc. d. Th.

b) *Mit Chromsäure.* Zu der Lösung von 3 g Styrolindigogelb in 30 ccm Eisessig gibt man 2 ccm konz. Schwefelsäure und hierauf tropfenweise 30 ccm einer 10-proc. Chromsäurelösung in Eisessig. Zum Schluß erwärmt man auf dem Wasserbad bis auf 80°. Die Lösung färbt sich intensiv grün, die Fluorescenz verschwindet. Beim Eingießen in Wasser erhält man denselben gelben Körper wie oben. Ausbeute 2,6 g = 81 Proc. d. Th.

c) *Mit Bleidioxyd.* 3 g Styrolindigogelb werden in 50 ccm Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 10 g Bleidioxyd erhitzt man 1 Stunde zum Sieden. Man läßt etwas abkühlen und leitet zur Fällung des Bleis Schwefelwasserstoff in die Lösung ein. Nach dem Filtrieren erhält man ein klares, rotbraunes Filtrat, das in Wasser gegossen einen gelben, flockigen Niederschlag ergibt. Ausbeute 2,3 g = 72 Proc. d. Th.

d) *Mit Kaliumpermanganat.* Zur Lösung von 3 g Styrolindigogelb in 50 ccm 10-proc. Natronlauge fügt man unter Umschütteln 3 g Kaliumpermanganat in 30 ccm Wasser gelöst. Man erwärmt 25—30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad, filtriert vom abgeschiedenen Braunstein ab und säuert die klare hellbraune Lösung, die keine Fluorescenz mehr zeigt, mit verdünnter Schwefelsäure an. Ausbeute 2,6 g = 81 Proc. d. Th.

e) *Mit Ferricyankalium.* Man läßt zu einer Lösung von 3 g Styrolindigogelb in 150 ccm 2-proc. Natronlauge unter Rühren so lange gesättigte Ferricyankaliumlösung zufließen, bis die intensiv gelbgrüne Fluorescenz verschwunden ist. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt derselbe hellgelbe Niederschlag wie oben. Ausbeute 2,4 g = 76 Proc. d. Th.

Das so erhaltene Oxydationsprodukt krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in langen, haarfeinen, verfilzten orangen

Nadeln. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol scheint teilweise Veresterung einzutreten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt ein bei 140° getrocknetes Produkt einen nicht sehr scharfen Zersp. von 185—187°. Die Substanz ist etwas hygroskopisch. Sie ist unlöslich in Bicarbonat, schwer löslich in Carbonat, leicht löslich in Natronlauge und zwar mit gelbgrüner Farbe. In fast allen anderen organischen Lösungsmitteln löst sie sich mit oranger bis hellbrauner Farbe. Sie gibt ebenso wie Styroldiisatin die Indopheninreaktion.

4,178 mg, 0,1408 g Subst.: 10,654 mg, 0,3596 g CO_2, 1,668 mg, 0,0524 g H_2O. — 5,408 mg, 0,1318 g Subst.: 0,322 (20°, 741 mm), 7,865 (17°, 737 mm) ccm N_2.

$C_{24}H_{16}O_5N_2$	Ber.	C 69,88	H 3,91	N 6,79
	Gef.	„ 69,55, 69,66	„ 4,47, 4,16	„ 6,76, 6,81.

Titration (mit Thymolblau): 0,1960 g Subst.: Ber. (für 2 NaOH) 9,51 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Gef. 9,31 ccm.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Man gibt zu einer heißen Lösung von 3 g Oxydationsprodukt in 20 ccm Eisessig eine 1-proc. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10-proc. Schwefelsäure. Es fällt sofort ein flockiger Niederschlag von 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus, der abfiltriert und nach gutem Waschen getrocknet wird. Ausbeute 3,5 g. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon krystallisiert nach einigem Stehen aus Eisessig in langen Nadeln, es ist ockergelb gefärbt und ebenso wie das Oxydationsprodukt hygroskopisch.

4,815, 4,799 mg Subst.: 10,653, 10,710 mg CO_2, 1,783, 1,929 mg H_2O. — 4,662, 4,579 mg Subst.: 0,560 (23°, 735 mm), 0,554 (27°, 744 mm) ccm N_2.

$C_{30}H_{20}O_8N_6$	Ber.	C 60,81	H 3,38	N 14,18
	Gef.	„ 60,34, 60,87	„ 4,14, 4,50	„ 13,40, 13,47.

Oxydation von Styrolindigogelb zur Styroldianthranilsäure.

Zu einer Lösung von 5 g Styrolindigogelb in 100 ccm 2-proc. Natronlauge gibt man 10 ccm 30-proc. Hydroperoxyd. Man läßt eine Stunde unter öfterem Umschütteln stehen und erwärmt zum Schluß noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad. Man filtriert von geringen, violetten Flocken (0,015 g), die sich abgeschieden haben, ab — die intensiv gelbgrüne Fluorescenz ist verschwunden — und erhält ein klares,

schwach gelbbraun gefärbtes Filtrat. Dieses wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, es fällt ein farbloser, flockiger Niederschlag aus.

Der violette Körper löst sich — im Gegensatz zum Styrolindigo — in Alkohol mit roter Farbe und grüner Fluorescenz und färbt aus einer gelbbraunen Küpe wieder violett aus. Er wurde nicht näher untersucht. Das Hauptprodukt, 4,6 g, krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in Prismen, die meist zu Sternchen zusammengeballt sind. Es schmilzt bei 214—215°, zeigt in Alkohol und Äther eine kornblumenblaue Fluorescenz und ist mit Styroldianthranilsäure identisch.

Oxydation von Zwischenprodukt XVI zur Styroldianthranilsäure.

Zu einer Lösung von 2 g der Substanz in 100 ccm 2-proc. Natronlauge gibt man 5 ccm 30-proc. Hydroperoxyd und läßt unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Zum Schluß erwärmt man auf dem Wasserbad. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein weißer Körper, 1,5 g. Er krystallisiert aus Eisessig in drusig vereinigten Prismen und erwies sich in allen Eigenschaften — kornblumenblaue Fluorescenz, Schmelzp. 214—215° unter Braunfärbung — mit Styroldianthranilsäure identisch.

Oxydation von Anetholindigogelb.

3 g Anetholindigogelb werden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 5 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Die Fluorescenz verschwindet, man erhält eine klare, hellbraune Lösung. Beim Eingießen in Wasser fällt ein gelber, flockiger Niederschlag, der filtriert, gut ausgewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 2,8 g = 87 Proc. d. Th.

Er krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in ockergelben Nadeln und verhält sich vollkommen analog dem Oxydationsprodukt aus Styrolindigogelb.

5,262 mg Subst.: 13,126 mg CO_2, 2,187 mg H_2O. — 4,965 mg Subst.: 0,284 ccm N_2 (17°, 735 mm).

$C_{26}H_{20}O_6N_2$	Ber.	C 68,42	H 4,39	N 6,14
	Gef.	„ 68,03	„ 4,65	„ 6,51.

Anhang:

Bemerkungen über die Konstitution des Indigos auf Grund von Licht-Absorptionsmessungen

von G. Scheibe, H. Dörfling u. J. Ammann
(Phys.-chem. Labor. der Techn. Hochschule München)

In der vorangehenden Arbeit von R. Pummerer und H. Fiesselmann ist das Problem der Konstitution des Indigos an Hand des neuen Styrolindigos ausführlich diskutiert worden. Hiernach treten folgende Fragen zur experimentellen Entscheidung in den Vordergrund:

1. Hängt die Farbe des Indigos von seiner Struktur als *cis*- oder *trans*-Formel maßgeblich ab?

2. Kann man für den Indigo in seinen roten und blauen Lösungen zwei verschiedene Formelbilder angeben, die *nebeneinander* existieren und etwa je nach dem Medium ein veränderliches *Gleichgewicht* bilden?

3. Oder kann man für rote und blaue Form zwei *Grenzformeln* aufstellen, die zueinander im Verhältnis der *Mesomerie*[1]) stehen und deren Beteiligung an der Struktur je nach den äußeren Umständen, wie z. B. je nach dem Lösungsmittel, wechselnde Werte annehmen kann?

In dieser Richtung ist z. B. eine Ketonformel und eine Betainformel diskutiert worden.

4. Ist es möglich, daß die verschiedenen Farben einer niedermolekularen und einer höhermolekularen Form entsprechen, wie das z. B. für Polymethin-Farbstoffe von G. Scheibe und Mitarbeitern nachgewiesen worden ist[2])?

---

[1]) Über den Begriff der Mesomerie vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, F. Enke, Stuttgart, 1938, S. 189.

[2]) Vgl. G. Scheibe, Z. Ang. **50**, 212 (1937); Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).

Am Indigo selbst sind Untersuchungen hierüber wegen der sehr geringen Löslichkeit nur schwer durchzuführen. Dagegen eignen sich die von R. Pummerer und H. Fiesselmann dargestellten Styrolindigos hierfür sehr gut, wie sie auch auf die Frage 1 eine Antwort zu geben vermögen.

Die Messungen wurden zum Teil mit einer lichtelektrischen Anordnung [1]), zum Teil mit dem Leitz-Photometer mit vorgesetztem Monochromator [2]) durchgeführt. Da die Farbstoffe teilweise sehr zersetzlich sind, wurden die Lösungen kalt bereitet und meist mehrmals mit frischen Lösungen kontrolliert. Die Absoluthöhe der Extinktionskurven ist in zwei Fällen mit Fehlern behaftet, bei Indigo wegen seiner außerordentlich geringen Löslichkeit, bei Safrolindigo wegen seiner Zersetzlichkeit, die Form der Kurven und die Lage des Absorptionsmaximums sind dagegen einwandfrei. Bei der Feststellung der relativen Lage der Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln wurden immer Messungen hintereinander mit der gleichen Apparatur durchgeführt, so daß die relative Lage gesichert ist.

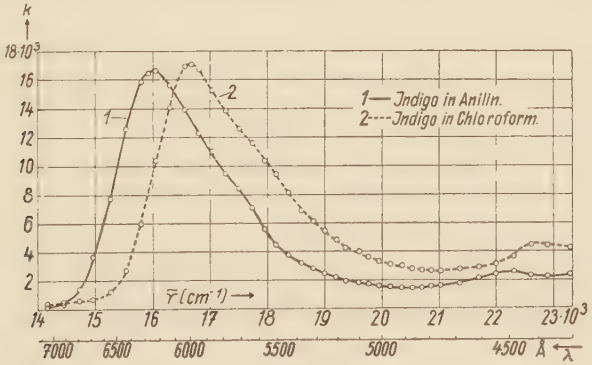


Fig. 1.

Vergleicht man die Absorptionskurven von Indigo, Styrolindigo, Anetholindigo und N,N′-Diäthylindigo (Fig. 1, 2, 3, 4), so ist weder in der Höhe noch in der Halbwertsbreite, noch in der allgemeinen Form der Kurven ein wesentlicher Unter-

[1]) Vgl. Dissertation von E. Rager, München 1936.
[2]) Vgl. Dissertation von H. Ecker, München 1939.

schied festzustellen. Sogar der etwas steilere Abfall nach langen Wellen und die schwache Andeutung eines Bandes auf dem Abfall nach kurzen Wellen ist überall vorhanden. Nur beim Indigo selbst ist in *Amylalkohol* der steilere Abfall

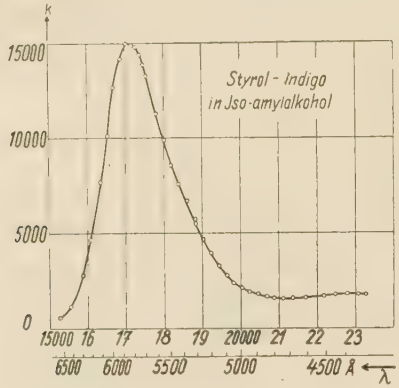


Fig. 2.

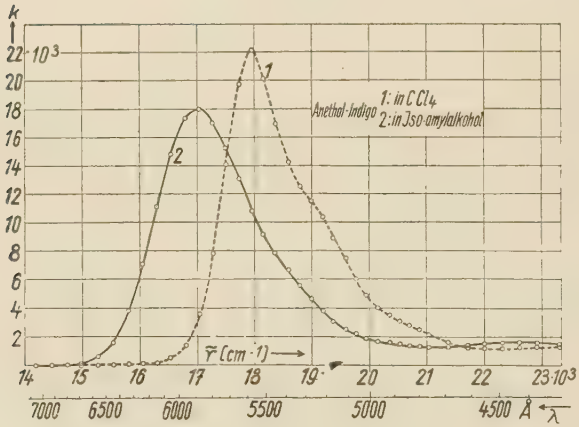


Fig. 3.

nach langen Wellen nicht zu finden, während er in CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6 und Anilin vorhanden ist. Wegen der außerordentlich kleinen Löslichkeit des Indigos ist die Konzentration der Indigolösungen nicht mit der gleichen Genauigkeit herstellbar, wie bei den anderen Farbstoffen. Die Höhe der Extinktion ist mit einem unbekannten Faktor zu multiplizieren!

Weiterhin erscheint bei allen Farbstoffen ein sehr schwaches Band am violetten Ende des Spektrums. Auch die Unterschiede in der Lage des Maximums im Spektrum bei den verschiedenen Farbstoffen sind nur klein und in

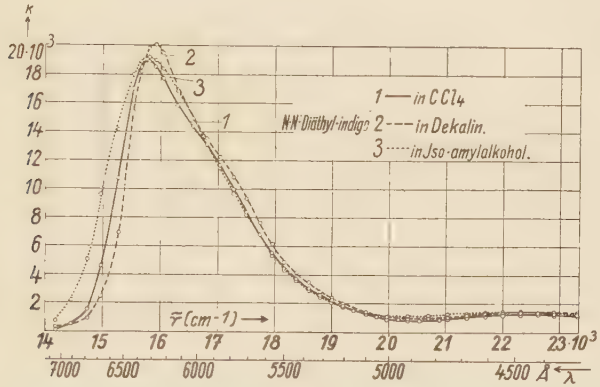


Fig. 4.

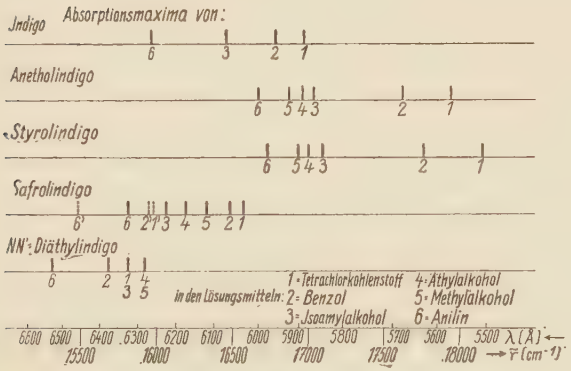


Fig. 5.

der Größenordnung der Verschiebungen, wie sie auch durch die verschiedenen Lösungsmittel beim gleichen Farbstoff hervorgerufen werden (Fig. 5). Die etwas kurzwelligere Lage der Absorption von Styrol- und Anetholindigo gegenüber Indigo kann nicht mit der *cis*- und *trans*-Form in Zusammenhang gebracht werden, da der Safrolindigo sogar langwelliger als Indigo liegt. Diese Ähnlichkeit bedeutet also, daß der

Styrolindigo (und Anetholindigo), für den die *cis*-Formel durch Pummerer und Fiesselmann sicher nachgewiesen ist, den gleichen Chromophor besitzt, wie der Indigo selbst. Man kann daher zur Frage 1 nur den Schluß ziehen, daß entweder auch der Indigo selbst die *cis*-Form hat oder daß auf die Lichtabsorption die *cis*- und *trans*-Konfiguration keinen wesentlichen Einfluß hat. Für die *Lage* des Maximums ist tatsächlich auch bei anderen Verbindungen die *cis*- und *trans*-Konfiguration von nur untergeordnetem Einfluß, wie aus den Messungen an *cis*- und *trans*-Stilben von Smakula und Wassermann hervorgeht[1]). Hier ist allerdings die *Höhe* der langwelligsten Bande bei der *cis*-Form um die Hälfte niedriger[2]).

Die Entscheidung der Frage 2 und 3 konnte ebenfalls mittels der Absorptionsspektren getroffen werden. Liegen in den roten und blauen Lösungen zwei verschiedene Konstitutionen vor, die sich durch die Anordnung der Atome unterscheiden (Tautomere) oder zwei verschiedene Formen, die sich durch die Zahl der Moleküle, die eine Absorptionseinheit bilden, unterscheiden, so haben wir es mit einem Gleichgewicht zu tun, bei dem die beiden beteiligten Komponenten je ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzen. Werden die äußeren Bedingungen so gestaltet, daß von beiden Komponenten meßbare Mengen vorhanden sind, dann setzt sich das Absorptionsspektrum eines solchen Gemisches anteilig aus den Absorptionsspektren der reinen Komponenten zusammen[3]).

Hätte man es also im Fall des Indigos mit einer „roten" und mit einer „blauen" Form zu tun, die z. B. in nahezu reiner Form in Tetrachlorkohlenstoff (rot) und in Methylalkoholwassergemisch (blau) vorliegen, so könnten sich Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische finden, bei denen „rote" und „blaue" Form etwa in gleichen Mengen vorhanden wären. Wie sich aus der geometrischen Zusammensetzung

---

[1]) Ph. Ch., A. **155**, 353 (1931).

[2]) Zur Erklärung vgl. Th. Förster, Z. El. Ch. **45**, 559 (1939). Über die Absorption von stereoisomeren Farbstoffen vgl. G. Scheibe, Z. Ang. **52**, 634 (1939).

[3]) Vgl. G. Scheibe, Z. Ang. **50**, 215 (1937).

einer „roten“ und „blauen“ Kurve ergibt, müßten dann entweder die beiden Maxima noch getrennt erscheinen oder es müßte zum mindesten bei zu naher Lage der Kurven eine wesentliche Vergrößerung der Halbwertsbreite auftreten. Ferner sollten sich die für die beiden Formeln charakteristischen Kurven in den Gemischen anteilmäßig so zusammensetzen, daß alle diese Kurven nahezu durch *einen* Schnittpunkt laufen.

Nun ist die Löslichkeit des Indigos so gering, daß hier eine experimentelle Entscheidung nicht möglich ist. Dagegen ist bei Anetholindigo und Styrolindigo die Löslichkeit hierzu ausreichend. Es tritt nun die Frage auf, wie weit solche Resultate vom Anethol- oder Styrolindigo auf den Indigo übertragen werden können. Wenn die Verschiebungen der Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln für 2 Stoffe den gleichen Charakter haben, so kann bestimmt angenommen werden, daß der Vorgang, der diese Verschiebung verursacht, der gleiche ist. Wir haben daher die Verschiebung von Indigo, Anetholindigo und Styrolindigo in 4 Lösungsmitteln, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Isoamylalkohol und Anilin gemessen. Wie die Tab. 5 zeigt, sind die Verschiebungen durch Lösungsmittel beim Indigo, Anetholindigo und Styrolindigo in der gleichen Größe und Reihenfolge. Schlüsse an dem einen Farbstoff können also auf die anderen übertragen werden. Es gibt, wie die Verschiebungen zeigen, also bei allen 3 Molekülen „rote“ und „blaue“ Form. Beim Indigo, Anetholindigo und Styrolindigo sieht man, daß in den verschiedenen Lösungsmitteln die Absorptionskurven fast genau die gleiche Form haben, z. B. liegt bei Anetholindigo die Kurve in äthylalkoholischer Lösung zwischen der in methylalkoholisch-wäßriger Lösung und der in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol, wobei von einer Verbreiterung, also einer Zusammensetzung aus zwei einzelnen Kurven nichts zu bemerken ist (Fig. 6). Noch besser läßt sich das an Gemischen zweier mischbarer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für den Farbstoff zeigen, z. B. bei Tetrachlorkohlenstoff und Amylalkohol. Das Maximum für Anetholindigo liegt in reinem Tetrachlorkohlenstoff bei 17950 cm^{-1} (5570 Å), in reinem

Isoamylalkohol bei 17040 cm^{-1} (5860 Å). In Gemischen dieser beiden Lösungsmittel kann man je nach dem Mengenverhältnis das Absorptionsmaximum an jede beliebige Stelle

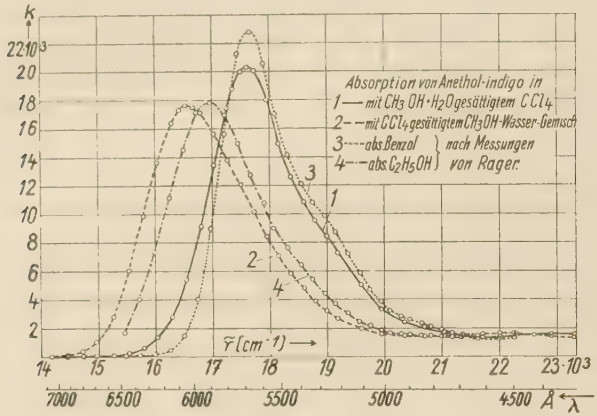


Fig. 6.

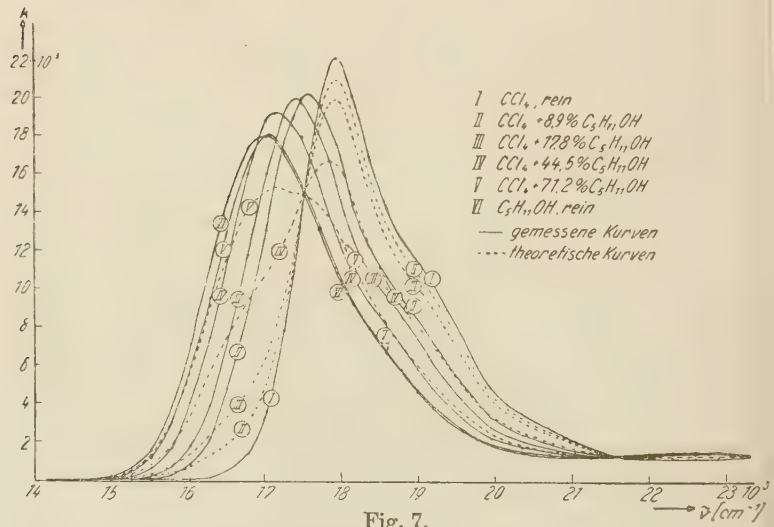


Fig. 7.

rücken, wobei die Kurve kontinuierlich von der niedrigeren und etwas breiteren in Amylalkohol zu der höheren und schmäleren in Tetrachlorkohlenstoff übergeht, wie Fig. 7 zeigt. Würde in den Lösungsmittelgemischen ein Gleich-

gewicht zweier Formen („rot“ in Tetrachlorkohlenstoff, „blau“ in Amylalkohol) vorliegen, so müßten Kurven von der Form der gestrichelten auftreten, die niedriger und breiter wären und vor allem alle durch einen Punkt laufen müßten[1]). Da das nicht der Fall ist, kann man mit Sicherheit sagen, daß die Veränderung der Farbe in den verschiedenen Lösungsmitteln auf einen Lösungsmitteleinfluß zurückgeführt werden muß, der sich *nicht* durch tautomere Formeln oder durch Formeln verschiedener Molekulargröße erklären läßt. Beim Indigo ist von R. Kuhn durch Molekulargewichtsbestimmung in blauen Lösungen eine Doppelmolekülbildung nachgewiesen worden. In der vorliegenden Arbeit von R. Pummerer und H. Fiesselmann ist bereits durch Molekulargewichtsbestimmung gezeigt, daß in den „blauen“ Lösungen des Styrolindigos wie in den roten nur das einfache Molekulargewicht vorliegt. Dies ist kein Widerspruch, da auch Assoziation ohne optische Änderung möglich ist. Von uns ist nämlich an anderer Stelle[2]) bei Polymethinfarbstoffen gezeigt worden, daß bei ein und demselben Farbstoff je nach den Lösungsmitteln sowohl optisch wirksame als auch optisch unwirksame Assoziationen möglich sind. Bei dem von Kuhn untersuchten Fall handelt es sich demnach um einen optisch unwirksamen Fall.

Wie wir bereits in unserer 1. Mitteilung über die Farbe des Styrolindigos mitgeteilt haben[3]), läßt sich auch durch Messung des Verteilungskoeffizienten feststellen, ob die „blauen“ und die „roten“ Lösungen *verschiedenes* Molekulargewicht haben.

Hat eine leicht lösliche Substanz Gelegenheit, sich gleichzeitig in zwei verschiedenen, nicht mischbaren Flüssigkeiten zu lösen, dann gilt für das Verhältnis der Konzentrationen, sofern keine Komplikationen durch Doppelmolekülbildungen eintreten:

$$\text{(I)} \qquad \frac{c_1}{c_2} = L_{12};$$

[1]) Vgl. Z. Ang. **50**, 215 (1937). Der Schnittpunkt brauchte wegen der Lösungsmitteleinflüsse nicht sehr scharf zu sein, aber keinesfalls könnte eine derartige Parallelverschiebung der Kurven beobachtet werden, wie sie die Messung ergibt.

[2]) Vgl. G. Scheibe, Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).

[3]) G. Scheibe, Z. Ang. **50**, 212 (1937).

d. h. die Substanz verteilt sich auf die beiden Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf die Gesamtmenge der einzelnen Flüssigkeiten immer so, daß das Verhältnis der Konzentrationen konstant ist. Die für dieses Gleichgewicht charakteristische Konstante L_{12} bezeichnet man als den Verteilungskoeffizienten.

Im Falle, daß sich verschiedene Molekülarten zwischen den zwei Flüssigkeiten verteilen, wobei die Substanz im Lösungsmittel 2 z. B. zu Doppelmolekeln assoziiert sei, erhält man

(II) $$L' = \frac{c_1}{\sqrt{c_2}} = \text{const}$$

bzw.

(III) $$L'' = \frac{\sqrt{c_1}}{c_2} = \text{const},$$

falls die Doppelmolekeln im Lösungsmittel 1 vorherrschen.

Es galt also, zwei nicht mischbare Lösungsmittel zu finden, in denen der Anetholindigo den bekannten Farbunterschied aufweist und zuerst für jedes Lösungsmittel die Extinktionskurve aufzunehmen (Fig. 6). Sodann kann man die Verteilung durch kräftiges Schütteln der beiden Lösungsmittel vornehmen und nach der Trennung der beiden Komponenten für verschiedene Konzentrationen rückwärts aus der Extinktionskurve den Zahlenwert dieser Konzentrationen bestimmen und ihr Verhältnis errechnen.

Als zwei nicht mischbare Flüssigkeiten erwiesen sich Dekalin, in dem sich der Anetholindigo rot löst, und Methylalkohol, bei dem die Lösung blau gefärbt ist. Zur Messung waren sie jedoch nicht geeignet, da der Methylalkohol den Farbstoff so stark aus dem Dekalin herauszieht, daß dieses vollkommen farblos erschien. Es wurde deshalb eine Mischung von Methylalkohol + Wasser im Volumverhältnis 3 : 1 (blaue Lösung) und Tetrachlorkohlenstoff (rote Lösung) verwendet.

Da natürlich die Möglichkeit besteht, daß sich der Tetrachlorkohlenstoff im Methylalkohol–Wassergemisch etwas löst und umgekehrt, wurden beide Flüssigkeiten zunächst kräftig miteinander durchgeschüttelt und nach der Trennung im Scheidetrichter die nunmehr gesättigten Anteile als „reine" Lösungsmittel behandelt.

Sodann wurde der Verteilungskoeffizient für fünf verschiedene Konzentrationen bestimmt; bei dreien war dabei das Verhältnis der Mengen der Lösungsmittel 1:1, bei den zwei anderen 3:1 bzw. 1:3. Die Konzentration wurde jeweils

als Mittelwert von 7 über den gesamten Spektralbereich verteilten Meßpunkten festgestellt. In der nachfolgenden Tabelle sind bereits diese Mittelwerte der Rechnung zugrundegelegt; L_{12} ist im Sinne der Gleichung (I) ausgewertet, während L' unter Zugrundelegung von Gleichung (II) und L'' von Gleichung (III) errechnet sind.

Die Indices 1 und 2 beziehen sich auf das Methylalkohol-Wassergemisch (1) und den Tetrachlorkohlenstoff (2).

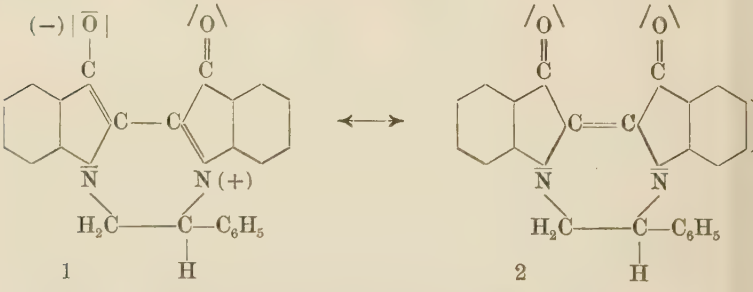
Lösungsmittel 1 / Lösungsmittel 2	$\frac{c_1}{c_2}$	L_{12}	L'	L''
$\frac{1}{1}$	$\frac{0{,}000200}{0{,}000112}$	1,78	0,0188	126
	$\frac{0{,}000529}{0{,}000300}$	1,76	0,0311	76,7
	$\frac{0{,}000992}{0{,}000565}$	1,76	0,0417	55,8
$\frac{3}{1}$	$\frac{0{,}000344}{0{,}000187}$	1,84	0,0251	99,3
$\frac{1}{3}$	$\frac{0{,}000277}{0{,}000158}$	1,76	0,0220	105

Während die Werte für L_{12} bis auf wenige Prozente Meßfehler um einen konstanten Wert streuen, weisen die Werte für L' und L'' einen deutlichen Gang auf. Damit ist einwandfrei bewiesen, daß zumindest beim Anetholindigo der Farbunterschied nicht eine Folge verschiedener Molekülgröße ist, sondern lediglich auf einen Lösungsmitteleinfluß zurückgeführt werden kann.

Die theoretischen Kurven sind berechnet für die anteilmäßige Zusammensetzung der Lichtabsorption aus blauer und roter Form nach einem Gleichgewicht. Hierbei ist angenommen, daß die Mengen der beiden Formen proportional den Mengen der beiden Lösungsmittel im Gemisch sind. Es wird deutlich, daß die gemessenen Kurven nichts von dem Vorliegen eines solchen Gleichgewichts zweier verschiedener Formen zeigen. Sie zeigen vielmehr, daß ein kontinuierlicher Übergang der beiden Formen ineinander vorliegen muß.

Von Arndt und Eistert sind verschiedene mesomere Formeln für den Indigo aufgestellt worden[1]).

Wir möchten nun versuchsweise die „rote“ und die „blaue“ Form des Indigos Zuständen zuordnen, die sich jeweils der einen oder anderen mesomeren Formel nähern. Mesomere Zustände sind bekanntlich Überlagerungen mehrerer formelmäßig darstellbarer Strukturen, deren Energiegehalt jedoch tiefer liegt als der der einzeln formelmäßig darstellbaren Strukturen. Der Energiegehalt kann nun durch Wechselwirkung mit der äußeren Umgebung, z. B. durch die Kräfte der Lösungsmittelmoleküle, verschoben werden und es können daher durch die Lösungsmittel mesomere Zustände durch Lösungsmitteleinflüsse mehr in Richtung auf die eine oder andere Grenzformel verschoben werden. So wird vor allem auch eine kontinuierliche Verschiebung von Absorptionskurven durch verschiedene Lösungsmittel und auch durch Gemische von Lösungsmitteln gut erklärt. Von den verschiedenen möglichen mesomeren Strukturen für den Styrolindigo möchten wir nur folgende zwei herausheben[2]), und zwar soll in der „blauen“ Form die Struktur 1,



in der „roten“ die Struktur 2 überwiegen. Zur Begründung führen wir an: Struktur 1 ist betainartig und besitzt den stärkeren Dipol. Infolgedessen wird diese Form in Lösungs-

[1]) Vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, F. Enke, Stuttgart, 1938, S. 189.

[2]) Da derartige Formelbilder sicher nur ein rohes Abbild der wahren Elektronenstruktur ergeben und genauere Anhaltspunkte vorläufig fehlen, mögen diese beiden Bilder als Beispiele genügen.

mitteln mit stärkerem Dipol durch Induktionswirkung begünstigt (Wasser–Alkohol). Daß die elektrostatischen Kräfte tatsächlich eine Rolle spielen, kann man aus der Verschiebung der Absorptionsbande im Gemisch Amylalkohol–Tetrachlorkohlenstoff entnehmen[1]). Zusätze kleiner Mengen Amylalkohol zur Tetrachlorkohlenstofflösung haben eine viel stärkere Wirkung als umgekehrt Zusätze kleiner Mengen Tetrachlorkohlenstoff zur Amylalkohollösung (Fig. 8). Fehlen

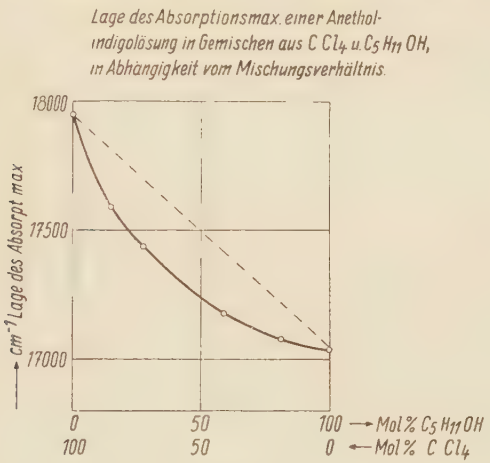
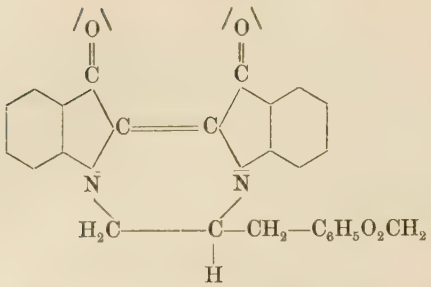


Fig. 8.

starke Felder von Dipolen, wie z. B. im Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol, so ist die Ketonform bevorzugt, die wir den „roten" Lösungen zuschreiben möchten. Hiermit stimmt überein, daß in Gasform, wo keine Felder vorhanden sind, der Indigo bekanntlich rot erscheint.

Es sind nun noch zwei weitere Farbstoffe untersucht worden, die sich den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber merklich anders verhalten. Dies gilt zunächst vom *Safrolindigo*, dessen Formel die untenstehende ist und bei dem man in gleicher Weise eine Halbbetainformel und eine Ketonformel schreiben kann.

[1]) Über die Schlüsse, die aus der Verschiebung von Absorptionsbanden auf die wirkenden Kräfte gezogen werden können vgl. G. Scheibe, **B. 58**, 591 (1925).



Insgesamt ist die Lage der Absorption beim Safrolindigo sogar noch etwas langwelliger als beim Indigo selbst, im Gegensatz zum Anethol- und Styrolindigo. Ferner ist zwar die Lage in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol am kurzwelligen, in Anilin am langwelligen Ende, aber insgesamt ist die Lage in den verschiedenen Lösungsmitteln stärker zusammengedrängt und außerdem kommen bei den Alkoholen gegenüber dem Indigo und dem Anethol- und Styrolindigo Umstellungen vor. Schließlich ist das Absorptionsband des Safrolindigos deutlich breiter und läßt auch in einigen Lösungsmitteln deutlich zwei fast gleich hohe Banden erkennen. Die Lage des etwas niedrigeren Nebenbandes ist stets langwelliger und ist für Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Anilin, wo sie deutlich abgesetzt ist, in der Fig. 5 gestrichelt angedeutet. Man muß hieraus schließen, daß der Abstand des Benzolkerns um eine weitere CH_2-Gruppe vom eigentlichen Farbstoffgerüst wesentliche Änderungen hervorbringt.

In ähnlicher Weise fällt das Verhalten des *N,N'-Diäthylindigos* aus der Reihe heraus. Hier ist die Lage der Absorption nochmals nach langen Wellen verschoben und die Lage in den verschiedenen Lösungsmitteln noch stärker zusammengedrängt. Dabei ist hier das Absorptionsband genau so einfach wie bei Indigo, Anethol- und Styrolindigo.

Hingewiesen sei noch auf die Tatsache, daß die Lage der Absorption in Anilin für alle untersuchten Farbstoffe in deutlichem Abstand von den anderen Lösungsmitteln nach der langwelligen Seite zu liegt. Es ist mit dem vorliegenden Versuchsmaterial natürlich nicht möglich alle diese Einzelheiten völlig zu erklären.

Als Ergebnis der Untersuchung kann man folgendes zusammenfassen. 1. Das Molekulargewicht des Indigos und seiner Derivate steht nicht im Zusammenhang mit der Farbänderung in verschiedenen Lösungsmitteln.

2. Die Farbänderung ist nicht die Folge der Umlagerung zweier getrennt formulierbarer Formen. Sie ist vielmehr zu erklären durch Verschiebung der Elektronenwolken innerhalb des Moleküls unter der Einwirkung der verschiedenartigen Lösungsmittelmoleküle.

3. Die Lösungsmittelmoleküle, deren Dipol am stärksten nach außen wirksam wird (Alkohole), verschieben die Absorption am meisten nach langen Wellen. In Gemischen von dipollosen Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Benzol) mit dipolhaltigen (Alkohole) haben die dipolhaltigen Lösungsmittel die stärkere Affinität zum Farbstoffmolekül.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1934 bis Dezember 1935 im Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer, sage ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sowie für die Unterstützung mit Rat und Tat bei ihrer Ausführung meinen ergebensten Dank.

Den Herren Professoren Dr. G. Scheibe vom Physikalisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München und Dr. K. Schübel vom Pharmakologischen Institut der Universität Erlangen danke ich für die Überlassung ihrer Untersuchungsergebnisse, Herrn Dr. R. Meister für die Ausführung der Mikroanalysen.

Lebenslauf

Am 23. Oktober 1909 wurde ich, Hans Fiesselmann, als Sohn des Bäckermeisters Johann Fiesselmann und seiner Ehefrau Margarete geb. Fassold, in Erlangen geboren. Ich besuchte dort 4 Jahre die Volksschule und 6 Jahre die Realschule und 3 Jahre die Oberrealschule zu Fürth in Bayern, die ich im März 1928 mit dem Reifezeugnis verließ. Im Sommer 1928 immatrikulierte ich mich an der Universität Erlangen zum Studium der Naturwissenschaften. Nach fünfsemestrigem naturwissenschaftlichem Studium wandte ich mich der Chemie zu. Im Juli 1932 legte ich das erste und im Januar 1934 das zweite chemische Verbandsexamen ab. Von dieser Zeit an war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt. Ich bin arischer Abstammung und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 88/40